

DERWENT-ACC-NO: 1996-515209
DERWENT-WEEK: 199651
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aq. dispersion ink having excellent discharge stability - contains water, water-soluble organic solvent, hydrophobic colouring material, e.g. oil-soluble dyes, and hydrophobic resin, e.g. maleate resin

PATENT-ASSIGNEE: SEIKO EPSON CORP [SHIH]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0077635 (April 3, 1995)

PATENT-FAMILY:	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
	JP 08269374 A	October 15, 1996	N/A	011	C09D 011/00

APPLICATION-DATA:	PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
	JP08269374A	N/A	1995JP-0077635	April 3, 1995

INT-CL (IPC): C09D011/00; C09D011/02
ABSTRACTED-PUB-NO: JP08269374A

BASIC-ABSTRACT:

An aq. dispersion ink (P) contains at least water (A), water-soluble organic solvent (B), which has a lower vapour pressure than water, at least one hydrophobic colouring material (C) selected from the gps. of oil-soluble dyes soluble in (B), disperse dyes, and pigments, hydrophobic resin (D) soluble in (B). (D) is at least one resin selected from the gp. of maleate resin, phenol resin, styrene/acrylic resin, ketone resin, coumarone resin, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, epsilon-caprolactam copolymer, poly(meth)acrylate, chlorinated polypropylene, polystyrene, polyvinyl acetate, polymaleic anhydride, acrylonitrile/butadiene/styrene resin, DFK resin, polyester, polyurethane, and polyamide and exists in dispersion in the ink. Also claimed is a mfg. method of (P) (M) comprising combinations of several processes selected from the following ten processes such as (1)+(2); (3)+(4)+(5); (3)+(6)+(4)+(8); (3)+(4)+(7)+(9); and (4)+(3)+(6)+(10): (1) a process, in which a soln. is obtd. by dissolving (C) and (D) in (B); (2) a process, in which a dispersion of fine particles of (C) and (D) is prepd. by mixing the soln. obtd. in (1) with a soln. contg. at least (A); (3) a process, in which a soln. of (C) is obtd. by dissolving (C) in (B); (4) a process, in which a soln. of (D) is obtd. by dissolving (D) in (B); (5) a process, in which a dispersion of fine particles of (C) and (D) is prepd. by mixing the solns. obtd. in (3) and (4) with a soln. contg. at least (A); (6) a process, in which a dispersion of fine particles of (C) is prepd. by mixing the soln. obtd. in (3) with a soln. contg. at least water; (7) a process, in which a dispersion of fine particles of (D) is prepd. by mixing the soln. obtd. in (4) with a soln. contg. at least (A); (8) a process, in which a dispersion of fine particles of (C) and (D) is prepd. by mixing the (C) dispersion obtd. in (6) and the (D) dispersion obtd. in (7); (9) a dispersion of fine particles of (C) and (D) is prepd. by mixing the (C) soln. obtd. in (3) and the (D) dispersion obtd. in (7); and (10) a process, in which a dispersion of fine particles of (C) and (D) is prepd. by mixing the (D) soln. prepd. in (4) and the (C) dispersion prepd. by (3).

Pref. an addn. amt. of (D) is 0.1-20 wt.%. Representative examples of (B) are glycols, glycerin, ethers, ketones, esters, nitrogen contg. cpds., and carboxylic acid amides. An (a)/(B) wt. ratio is selected pref. so that the obtd. ink has a surface tension of more than 30 dyn/cm and a viscosity at 5deg.C of less than 50cP. An (A)/(B) wt. ratio is selected pref. so that the obtd. ink has a surface tension of more than 30 dyn/cm and a viscosity of 5deg.C of less than 50cP. Fine particles of (C) and (D) contained in (P) contains particles exceeding 5 μ pref. of less than 1 ppm. A suitable (C)/(D)/(A(A)+(B)) wt.% is 0.5-20/0.1-20/balance (P) contains additionally surfactant, PH adjuster, surface tension modifier, humectant, preservative, conductivity modifier, and/or various conventional additives.

USE - (P) is suitable as an ink jet recording ink. (M) is suitable for mfg. (P).

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平8-269374

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	PS Z		C 0 9 D 11/00	PS Z
11/02	PTH		11/02	PTH

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-77635

(22)出願日 平成7年(1995)4月3日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 大山 紀子

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性分散インク及び製造方法

(57)【要約】

【構成】 水、蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、前記水溶性有機溶剤に可溶な油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、前記水溶性有機溶剤に可溶な特定の疎水性樹脂を含み、前記疎水性樹脂がインク中で分散していることを特徴とし、着色剤と樹脂は溶液混合または分散混合してインク製造する。

【効果】 インクに含まれる樹脂が前記水溶性有機溶剤に可溶なため、インクジェット記録装置のノズル先端で水分が乾燥しても樹脂は有機溶剤溶液となり造膜せず、吐出安定性が得られる。着色剤を樹脂で印刷用紙に接着するために、耐擦過性を得られる。疎水性着色剤を用いるために、耐水性、耐光性等に優れた印刷物が得られる。着色剤及び樹脂を水溶性有機溶剤に溶かして製造することにより容易に製造できるようになった。

PTO-2003-188

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(1)水、(2)蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、(3)この水溶性有機溶剤に可溶な油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、(4)前記水溶性有機溶剤に可溶な疎水性樹脂からなり、この疎水性樹脂として、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドの少なくとも1つを使用し、インク中でこの疎水性樹脂の分散状態が存在していることを特徴とする水性分散インク。

【請求項2】 前記疎水性樹脂の添加量が、インク全量に対して0.1wt%～20wt%である事を特徴とする請求項1記載の水性分散インク。

【請求項3】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤及び前記疎水性樹脂を溶解した着色剤樹脂溶液を作製する工程と、(2)続いて前記着色剤樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項4】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、(3)前記着色剤溶液と前記樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項5】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、(3)前記着色剤微粒子分散液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項6】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方

法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2)水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、(3)前記着色剤溶液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【請求項7】 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、(3)前記樹脂溶液と前記着色剤微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする水性分散インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は主としてインクジェット記録方式に関し、特に耐擦過性、耐水性のある印刷物が得られ吐出安定性に優れた水性分散インクおよびその容易な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、インクジェット記録方式は静電吸引方式、空気圧送方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式、加熱発泡時の圧力を利用した方式等でインク小滴を発生・噴射させ、さらにこのインク小滴を印刷用紙に付着させて記録を行っている。

【0003】前記の記録方式に用いる水性インクは、着色剤に染料または顔料を用い、水にグリコール等の保湿剤、アルコール等の浸透促進剤等を加えて構成されている。着色剤に水溶性染料を用いた水性インクは、耐目詰まり性、保存安定性等にすぐれた特性を有するが、耐水性、耐光性等、印刷物の堅牢性が低いという問題がある。

【0004】この問題点を解決する方法として、着色剤に水溶性染料と水不溶性の顔料を組み合わせる試みが特開昭56-155260号公報、特開昭62-27476号公報に提案されている。着色剤として水不溶性の顔料のみを使用した水性分散インクに関する試みが、特開昭56-157468号公報、特開平2-255875号公報、特開平3-134073号公報、特開平4-18463号公報、特開平4-18462号公報に提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来技術の特開昭56-155260号公報、特開昭62-27476号公報では水溶性染料のみを使用した場合よりは耐水性が向上

するものの完全とはいえない。

【0006】特開昭56-157468号公報、特開平2-255875号公報、特開平3-134073号公報、特開平4-18463号公報に提案されている水性顔料分散インクは、耐水性、耐光性を向上させるため着色剤として水不溶性の顔料を使用し、耐擦過性を向上するために水溶性樹脂を用いて顔料を記録紙に接着する方法をとっている。しかし、インク吐出ノズルから水分が蒸発すると樹脂濃度が上昇して高粘度化、さらには被膜化するために、乾燥目詰まりが生じ易いという課題がある。

【0007】また、特開平4-18462号公報に提案されている水性顔料分散インクでは水溶性樹脂のかわりに疎水性樹脂を用いてエマルジョンの形をとっており目詰まりはやや改善されるもののまだ完全ではない。さらに、着色剤を分散するために長時間の機械分散が必要であるという課題がある。

【0008】従って本発明は上述した従来技術の課題を解決するものであり、耐擦過性、耐水性に優れた印刷物が得られ、吐出安定性に優れた水性分散インクを提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の水性分散インクは、少なくとも、(1)水、(2)蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、(3)この水溶性有機溶剤に可溶性油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、(4)前記水溶性有機溶剤に可溶性疎水性樹脂からなり、この疎水性樹脂として、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドの少なくとも1つを使用し、インク中でこの疎水性樹脂の分散状態が存在していることを特徴とする。また、前記疎水性樹脂の添加量が、インク全量に対して0.1wt%~20wt%である事を特徴とする。

【0010】本発明の第1の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤及び前記疎水性樹脂を溶解した着色剤樹脂溶液を作製する工程と、(2)続いて前記着色剤樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0011】本発明の第2の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂か

らなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、

(3)前記着色剤溶液と前記樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0012】本発明の第3の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、

(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、

(3)前記着色剤微粒子分散液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0013】本発明の第4の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する工程と、(2)水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する工程と、(3)前記着色剤溶液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0014】本発明の第5の水性分散インクの製造方法は、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂からなる水性分散インクの製造方法において、(1)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する工程と、(2)前記水溶性有機溶剤に前記疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する工程と、(3)前記樹脂溶液と前記着色剤微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する工程を含むことを特徴とする。

【0015】

【作用】本発明の水性分散インクにより得られる印刷物は、油溶染料もしくは分散染料、易溶性顔料から選ばれる疎水性着色剤を、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリア

ミドから選ばれる疎水性樹脂で印刷用紙に接着する事により得られる。疎水性樹脂はインク中では分散しているが、印刷後の紙上でインク乾燥に伴って水分が蒸発すると、相対的に有機溶剤濃度が上昇して分散していた疎水性樹脂が溶解し、樹脂溶液となる。樹脂溶液は着色剤と共に印刷用紙を均一に濡らし、着色剤を接着し、耐擦過性が得られる。また、疎水性着色剤を用いるために耐水性、耐光性に優れた印刷物が得られる。

【0016】本発明のインクがインクジェット記録装置の吐出ノズル先端で乾燥した場合、まず水分が蒸発して水よりも蒸気圧が小さい有機溶剤が残る。これにインク中では分散していた疎水性樹脂が溶解して樹脂有機溶剤溶液となるために、容易には造膜・固着しない。また、樹脂有機溶剤溶液であればインク吸引により吐出を回復できるため、耐乾燥目詰まり性に優れる。

【0017】従って、印刷物の耐擦過性、耐水性、及び吐出安定性を両立した水性分散インクを提供できる。

【0018】本発明の水性分散インクの構成では、インク製造工程で長時間にわたり機械分散を行う必要がなく容易な製造方法でインクを提供する事ができる。

【0019】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0020】

【実施例】本発明の水性分散インクは、水と水溶性有機溶剤からなる媒体中に、油溶染料もしくは分散染料、顔料から選ばれる疎水性着色剤と疎水性樹脂を分散させて構成されている。

【0021】水は、イオン交換水、限外ろ過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、超純水を用いることができる。また、インクを長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止するために、紫外線照射、過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることもできる。

【0022】本発明において使用する水溶性有機溶剤の少なくとも1つは、水よりも小さい蒸気圧を有する事が必要である。その理由は以下の通りである。

【0023】まず、インクには本発明の疎水性着色剤・疎水性樹脂を溶解し且つ水よりも蒸発し難い水溶性有機溶剤が配合されている。このインクを乾燥すると、インク先端部分で水溶性有機溶剤の濃度がインク内部より上昇する。さらに、乾燥を進行させると、サスペンション状態であった疎水性着色剤、疎水性樹脂あるいはこれらの共存するコロイドが水溶性有機溶剤に溶解し始め、着色剤樹脂溶液が生成する。水溶性有機溶剤は乾燥し難く調整して有るため、インク先端部はこの溶液が覆うこととなり、乾燥固化を防止し耐目詰まりを改善する。さらに乾燥を進行させると、着色剤・樹脂を溶解している水溶性有機溶剤中に溶け込んだ水が選択的に乾燥しはじめる。これは、インク内部からの水供給と平衡となることから、インク乾燥目詰まりはおこりにくくなる。

【0024】また、耐擦過性は水溶性有機溶剤が着色剤

・樹脂を溶解することにより発現する。本発明の水溶性有機溶剤は水より蒸気圧が低く調整されている。従って、インクが紙上で乾燥するにつれ、水に対する水溶性有機溶剤の濃度が徐々に上昇し、ついには粒子状態にある着色剤・樹脂を溶解させる。着色剤・樹脂が膜化することで、紙に固着させることができ擦過性を向上させる。

【0025】本発明において好ましい水溶性有機溶剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、 γ -ブチロラクトン、ジアセチン、エチレンカーボネート、リン酸トリエチル等のエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホン等の硫黄化合物類、乳酸アミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム、 α -ピロリドン、イサチン等のカルボン酸アミド類、グルコノラクトン等のラクトン類のカルボン酸誘導体、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、テレフタル酸ビス(ヒドロキシエチル)、N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、炭酸エチレン、没食子酸エチル、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、無水グルタル酸、グリコールアミド、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、イミダゾール、2-イミダゾリジノン、ニコチンアミド、1, 1', 1''-ニトロトリ-2-プロパノール、コハク酸イミド、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、チオ尿素、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ

レングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、アロピレングリコールモノメチルエーテル、アロピレングリコールモノエチルエーテル、ジアロピレングリコール、ジアロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアロピレングリコールモノエチルエーテル、トリアロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、モノエタノールアミン、チオジグリコール、モルホリン、N-エチルモルホリン、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ヘキサメチルホスホルアミド等の多官能基化合物類が挙げられる。さらに、上記の水溶性有機溶剤を2種類以上を組み合わせても良い。

【0026】水と水溶性有機溶剤の混合比率は特に限定されないが、好ましくはインクの表面張力が30dyn/cm以上、またインクの粘度が5℃にて50cPs以下になる混合比率が望ましい。表面張力が30dyn/cm未満では良好な印字が得られない。またインク粘度が50cPsを越えればインク吐出が不安定になる。

【0027】本発明における着色剤は、水溶性有機溶剤に可溶で、難水溶もしくは非水溶であればよく、油溶染料、分散染料あるいは溶剤易溶性顔料等が挙げられる。

【0028】油溶染料は、黄色系としてオイルイエロー105（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、オイルイエロー107（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、オイルイエロー129（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー29）、オイルイエロー3G（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー16）、オイルイエローGGS（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー56）、バリファストイエロー1101（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストイエロー1105（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストイエロー4120（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー82）、オレオゾルブリアントイエロー5G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー150）、オレオゾルファストイエロー2G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー21）、オレオゾルファストイエローGCN（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー151）、アイゼンゾットイエロー1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー56）、アイゼンゾットイエロー3（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー16）、アイゼンゾットイエロー6（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー33）、アイゼンスピロンイエローGRLH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼ

ンスピロンイエロー3RH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、オラゾールイエロー2GLN（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー88）、オラゾールイエロー2RLN（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー89）、オラゾールイエロー3R（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー25）、オラセツトイエローGHS（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー163）、フィラミッドイエローR（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー21）等が挙げられる。赤色系としてはオイルレッド5B（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド27）、オイルレッドRR（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド24）、バリファストレッド1306（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド109）、バリファストレッド1355（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストレッド2303（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストレッド3304（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド8）、バリファストレッド3306（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストレッド3320（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132）、オイルピンク312（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストピンク2310N（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド218）、オレオゾルファストレッドBL（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132）、オレオゾルファストレッドRL（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド122）、オレオゾルファストレッドGL（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132）、オレオゾルレッド2G（商品名、田岡化学工業株式会社製）、オレオゾルファストピンクFB（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド218）、アイゼンゾットレッド1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド24）、アイゼンゾットレッド2（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド27）、アイゼンゾットレッド3（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド18）、アイゼンスピロンレッドBEH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼンスピロンレッドGEH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼンスピロンレッドC-GH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼンゾットピンク1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド49）、オラゾールレッド3GL（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド130）、オラゾールレッド2BL（商品名、チ

バガイギー社製、C. I. ソルベントレッド132)、
 オラゾールレッドG (商品名、チバガイギー社製、C.
 I. ソルベントレッド125)、オラゾールレッドB
 (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレ
 ッド7)、フィラミッドレッドGR (商品名、チバガイ
 ギー社製、C. I. ソルベントレッド225)、フィレス
 ターレッドGA (商品名、チバガイギー社製、C. I.
 ソルベントレッド135)、フィレスターレッドRBA
 (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレ
 ッド230)、オラゾールピンク5BLG (商品名、チバ
 ガイギー社製、C. I. ソルベントレッド127) 等が
 挙げられる。青色系としてはオイルブルー613 (商品
 名、オリエント化学工業株式会社製、C. I.
 ソルベントブルー35)、オイルブルーBOS (商品
 名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストブ
 ルー1603 (商品名、オリエント化学工業株式会
 社製)、バリファストブルー1605 (商品名、オリエン
 ト化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー3
 8)、バリファストブルー1607 (商品名、オリエン
 ト化学工業株式会社製)、バリファストブルー2606
 (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソ
 ルベントブルー70)、バリファストブルー2610
 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、オレオゾ
 ルファストブルーELN (商品名、田岡化学工業株式会
 社製、C. I. ソルベントブルー70)、オレオゾルフ
 ァストブルーGL (商品名、田岡化学工業株式会
 社製、C. I. ソルベントブルー70)、オレオゾルフ
 ァストブルーG (商品名、田岡化学工業株式会
 社製)、アイゼンゾット
 ブルー1 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C.
 I. ソルベントブルー25)、アイゼンゾットブルー2
 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベ
 ントブルー14)、アイゼンスピロンブルーGNH (商
 品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロ
 ンブルー2BNH (商品名、保土谷化学工業株式会
 社製)、アイゼンスピロンブルーBPNH (商品名、保
 土谷化学工業株式会社製)、オラゾールブルーGN (商
 品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー6
 7)、オラゾールブルー2GLN (商品名、チバガイ
 ギー社製、C. I. ソルベントブルー48)、オラセット
 ブルー2R (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソル
 ベントブルー68)、オイルブルーBO (商品名、中央
 合成化学株式会社製)、フィラミッドブルーR (商品
 名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー13
 2)、フィレスターブルーGN (商品名、チバガイ
 ギー社製、C. I. ソルベントブルー67) 等が挙げられ
 る。黒色系としてはオイルブラックHBB (商品名、オ
 リエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラ
 ック3)、オイルブラック860 (商品名、オリエント
 化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック

3)、オイルブラックBS (商品名、オリエント化学工
 業株式会社製、C. I. ソルベントブラック7)、バリ
 ファストブラック1802 (商品名、オリエント化学工
 業株式会社製)、バリファストブラック1807 (商品
 名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストブ
 ラック3804 (商品名、オリエント化学工業株式会
 社製、C. I. ソルベントブラック34)、バリファスト
 ブラック3810 (商品名、オリエント化学工業株式会
 社製、C. I. ソルベントブラック29)、バリファス
 トブラック3820 (商品名、オリエント化学工業株式
 会社製、C. I. ソルベントブラック27)、バリファ
 ストブラック3830 (商品名、オリエント化学工業株
 式会社製)、スピリットブラックSB (商品名、オリエ
 ント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック
 5)、スピリットブラックSSBB (商品名、オリエン
 ト化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック
 5)、スピリットブラックAB (商品名、オリエント化
 学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック5)、
 ニグロシンベース (商品名、オリエント化学工業株式
 会社製、C. I. ソルベントブラック7)、オレオゾルフ
 ァストブラックRL (商品名、田岡化学工業株式会
 社製、C. I. ソルベントブラック27)、オレオゾルフ
 ラックAR (商品名、田岡化学工業株式会
 社製)、アイ
 ゼンゾットブラック6 (商品名、保土谷化学工業株式
 会社製、C. I. ソルベントブラック3)、アイゼンゾ
 ットブラック8 (商品名、保土谷化学工業株式会
 社製、C. I. ソルベントブラック7)、アイゼンスピロ
 ンブラックMH (商品名、保土谷化学工業株式会
 社製)、アイゼンスピロンブラックGMHスペシャル (商
 品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロ
 ンブラックRLHスペシャル (商品名、保土谷化学工
 業株式会社製)、オラゾールブラックCN (商品名、チ
 バガイギー社製、C. I. ソルベントブラック28)、
 オラゾールブラックRLI (商品名、チバガイギー社
 製、C. I. ソルベントブラック29)、オイルブラッ
 クFSスペシャルA (商品名、中央合成化学社製) 等が
 挙げられる。

【0029】また、分散染料としてオラセットイエロー
 8GF (商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスバ
 ースイエロー82)、アイゼンゾットイエロー5 (商品
 名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ディスバース
 イエロー3)、スミアラスイエローHLR (商品名、住
 友化学工業株式会社製、C. I. ディスバースイエロー
 54)、カヤセットイエローA-G (商品名、日本化薬
 株式会社製、C. I. ディスバースイエロー54)、ス
 ミアラスレッドB-2 (商品名、住友化学工業株式会
 社製、C. I. ディスバースレッド191)、カヤセット
 レッドB (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディ
 スバースレッド60)、フィレスターバイオレットBA
 (商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスバースバ

イオレット57)等の分散染料が挙げられる。

【0030】さらに、前記水溶性有機溶剤に可溶な易溶性顔料としてハンサイエローG(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー1)、ハンサイエローGR(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー2)、ハンサイエロー10G(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー3)、フィレスターイエローRNB(商品名、チバガイギー社製、C. I. ピグメントイエロー147)、カヤセットイエローE-AR(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントイエロー147)、カヤセットイエローE-L2R(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントイエロー142)、イエローMY-123(商品名、有本化学株式会社製)、パーマネントレッド4R(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド3)、ポピレッド(商品名、大日精化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド17)、ブリリアントファストスカレット(商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド22)、3040レッド(商品名、大日精化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド23)、パープルローズEX(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ベイシックレッド12Lake)、ピンク6G#2186(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド81、1)、エオシンレーキ(商品名、有本化学工業株式会社、C. I. ピグメントレッド90)、ファールローズトナー(商品名、有本化学株式会社製)、マゼンタA-53(商品名、有本化学株式会社製)、カヤセットレッドE-CG(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントレッド250)、カヤセットレッドE-BG(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントレッド249)、カーミンBS(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド114)、オラセットピンクRF(商品名、チバガイギー社製、C. I. ピグメントレッド181)、ブロンズバイオレットGI(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントバイオレット3)、P. ブルーBO-RP(商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントブルー1)、ブルーA-48(商品名、有本化学株式会社製)等が挙げられる。これらの着色剤を単独または複数混合して使用することができる。

【0031】着色剤の添加量はインク全体に対して0.5~20wt%の範囲にあれば好ましい。0.5wt%以上であればインクジェット記録方法により印刷して十分な光学濃度が得られる。着色剤量が20wt%を超える場合はインク粘度が高く、インクジェット記録方式では吐出が困難になる。

【0032】本発明の疎水性樹脂は、マルキードNO. 31(商品名、荒川化学工業株式会社製)、マルキードNO. 32(商品名、荒川化学工業株式会社製)、マル

キードNO. 33(商品名、荒川化学工業株式会社製)、マルキードNO. 32~30WS(商品名、荒川化学工業株式会社製)等のマレイン酸樹脂、タマノリ751(商品名、荒川化学工業株式会社製)、タマノLP A(商品名、荒川化学工業株式会社製)等のフェノール樹脂、ジョンクリル682(商品名)等のスチレンアクリル系樹脂、ハイラック111(商品名、日立化成工業株式会社製)、ハイラック110H(商品名、日立化成工業株式会社製)等のケトン樹脂、エスクロンG90(商品名、新日鐵化学株式会社製)、エスクロンV120(商品名、新日鐵化学株式会社製)等のクマロン樹脂、ビニレックEタイプ(商品名、チッソ株式会社製)、ビニレックKタイプ(商品名、チッソ株式会社製)等のポリビニルホルマール樹脂、ナイロン6(商品名、宇部興産株式会社製)等のε-カプロラクタム共重合体)、エスレックBL-1(商品名、積水化学工業株式会社)、エスレックBL-2(商品名、積水化学工業株式会社)等のポリビニルブチラール樹脂、スタイラックAS767(商品名、旭化成工業株式会社)等のポリスチレン、ポリアクリル酸メチル等のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸プロピル等のポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー等の付加重合樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等の縮重合樹脂等が挙げられる。

【0033】疎水性樹脂の添加量は、インク全体に対して0.1~20wt%の範囲が好ましい。0.1wt%以上であれば印刷物で十分な耐擦過性が得られ、20wt%を超える場合はインク粘度が高くインクジェット記録方式では吐出が困難になる。

【0034】着色剤及び樹脂の粒子径は、粒子径が5μmを超える粒子を個数分布で1ppm未満に調製することが好ましい。この粒度分布であれば、インクジェット記録時にノズルに目詰まりを生じること無く印字できる。

【0035】本発明のインクの必須成分は上記の通りであるが、その他に水性分散インクに一般的に用いられている分散剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、アミン類等のpH調整剤、尿素およびその誘導体等のヒドロトロビ一剤、防カビ・防腐剤、エチレンジアミン4酢酸等のキレート剤、防錆剤等を必要に応じて添加することも可能である。さらに、インクを帯電するインクジェット記録方式使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加する。

【0036】着色剤微粒子の分散を安定にするために必要に応じて添加し得る分散剤としては、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、燐酸エステル塩等のアニオ

ン性界面活性剤、アミン塩、4級アンモニウム塩、ヒリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール誘導体、多価アルコール脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、アミノ酸誘導体、ペタイン誘導体、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのアミン誘導体等の両性界面活性剤等が挙げられる。分散剤の添加量は、着色剤微粒子に吸着していない分散剤の量が用いた分散剤の臨界ミセル濃度未満で有れば、分散可能な限り少ない濃度が好ましい。臨界ミセル濃度を越えて分散剤を使用した場合、界面活性剤による疎水性着色剤の水可溶化が生じて印字物の耐水性が悪化する。

【0037】浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ノニオン性界面活性剤等が好ましい。本発明のインクの浸透速度は、これらの浸透促進剤を添加して、あるいは添加せずに2.5mg/cm²の印刷インク量において20秒以下であることが好ましい。

【0038】表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコール類が好ましい。本発明のインクの表面張力は、これらの表面張力調整剤を使用して、あるいは使用せずに30~70dyn/cmの範囲であることが好ましい。表面張力が30dyn/cm未満であると印刷用紙上の文字のにじみが大きくなる。70dyn/cmを越えると罫線印刷時に罫線に沿ってインク滴の偏析が生じ、印刷濃度ムラが大きくなる。

【0039】本発明のインクは凝集分散法で作製することができる。これは、機械分散を用いずに単分散化できる等の理由から、特に好適な方法である。

【0040】本発明の水性分散インクは以下の各手順によって作製される。

【0041】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤及び疎水性樹脂を溶解した着色剤樹脂溶液を作製する、第2の工程として前記着色剤樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0042】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する、第3の工程として前記着色剤溶液と前記樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する。

【0043】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作

製する、前記着色剤微粒子分散液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0044】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製し、この樹脂溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して樹脂微粒子分散液を作製する、第3の工程として前記着色剤溶液と前記樹脂微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0045】第1の工程として水溶性有機溶剤に疎水性樹脂を溶解した樹脂溶液を作製する、第2の工程として水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を溶解した着色剤溶液を作製し、この着色剤溶液と少なくとも水を含む溶液を混合して着色剤微粒子分散液を作製する、第3の工程として前記樹脂溶液と前記着色剤微粒子分散液を混合し着色剤樹脂微粒子分散液を作製する。

【0046】ここで、油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる疎水性着色剤もしくは／および疎水性樹脂を水溶性有機溶剤に溶解する方法は、水溶性有機溶剤に溶解できればいかなる方法を用いても良い。例としては、着色剤に水溶性有機溶剤を添加して攪拌を行うか、攪拌を行いながら着色剤を添加していく。この際、溶解しにくい場合には加熱を行っても良い。これによって作製された着色剤もしくは／および樹脂溶液に、不純物あるいは不溶物がある場合には濾過、遠心分離等を行い除去することができる。

【0047】前記着色剤もしくは／および樹脂溶液と少なくとも水を含む液を混合して着色剤樹脂微粒子分散液を作製する方法は、一定量の、少なくとも水を含む液に、着色剤もしくは／および樹脂溶液を少量ずつ加える、あるいは反対に一定量の着色剤もしくは／および樹脂溶液に少なくとも水を含む液を少量ずつ加える、あるいは一定量の着色剤溶液と水または水溶液を同時混合する方式によっても作製可能である。

【0048】必要に応じて添加する助剤は、着色剤溶液と混合する前に水に添加する、あるいは着色剤溶液と水を混合して作製した着色剤微粒子分散液に添加することができる。さらに、水溶性有機溶剤に可溶な助剤は、水との混合前に着色剤溶液に添加することもできる。

【0049】また、インク中の着色剤濃度を0.5~20wt%の範囲にするために、分散時に20wt%を越える濃縮液を調製し、後から水あるいは必要に応じて助剤を添加した水溶液を加えて希釈することもできる。反対に、0.5wt%未満の分散液を調製し、液体分を蒸発手段、限外濾過手段等で除いて濃縮することも可能である。さらに得られた分散液を、必要に応じて遠心分離手段、濾過手段等の分級手段により粒度分布を調製することも可能である。

【0050】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0051】さらに以下に述べる個々の実施例及び比較例で得られたインクを、以下に示す方法で評価した。

【0052】<1. 画像の耐擦過性評価>得られたインクをMJ-500に充填し、記録紙として上質紙であるXEROX-P（商品名、富士ゼロックス株式会社製）上に画像形成を行った。そして、得られた画像をゼムクリップの長端に600、100gの荷重をかけながら擦り、擦った後の画像の乱れを目視で確認した。評価基準は、

○：600gの荷重で画像の乱れが認められなかった。
△：100gの荷重で画像の乱れが認められなかった。
×：100gの荷重で画像の乱れが認められた。

尚、実際爪で擦過を行った場合にかかる荷重は200～400gである。

【0053】<2. 画像の耐水性評価>得られたインクをMJ-500に充填し、記録紙として再生紙であるXEROX-R（商品名、富士ゼロックス株式会社製）上に画像形成を行った。この画像に、純水0.3mlを付着させて、そのまま自然乾燥させた後の画像の乱れを目視で観察した。評価基準は、画像の乱れが、

○：認められなかった。

×：認められた。

【0054】<3. インクの目詰まり特性>得られたインクをMJ-500（商品名、セイコーエプソン株式会社製）のヘッドに充填し、40℃・30%RHの恒温槽に7日間キャップ無しで放置した後、ヘッドをMJ-500に搭載してインク吐出を行った。評価基準は、

○：クリーニング1回で全てのヘッドノズルでインクが吐出。

△：クリーニング10回で全てのヘッドノズルでインクが吐出。

×：クリーニング10回で1つでも吐出しないヘッドノズルがある。

【0055】（実施例1）60℃で加熱しながらスターラーで攪拌しているN-メチル-2-ピロリドン80gに、疎水性樹脂ビニレックKタイプ（商品名、チッソ株式会社製、ポリビニルホルマール樹脂）15gを少量ずつ添加し完全溶解する。さらに黒色系染料オレオゾルブラックAR（商品名、田岡化学工業株式会社製）20gを少量ずつ添加し溶解し、着色剤樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水500gに着色剤樹脂溶液を1時間かけて加え、黒色分散インクを得た。

【0056】（実施例2）熱しながらスターラーで攪拌している炭酸エチレン10gとN-メチル-2-ピロリドン80gからなる水溶性有機溶剤混合液に、疎水性樹脂ハイラック111（商品名、日立化成工業株式会社製、ケトン樹脂）10g、黄色系染料オラセトイエロー8GF（商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスパーサイエロー82）30gを少量ずつ添加し溶解させ着色剤樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌してい

る、超純水400gに着色剤樹脂溶液全量を1時間かけて加え、黄色分散インクを得た。

【0057】（実施例3）疎水性樹脂ビニレックEタイプ（商品名、チッソ株式会社製、ポリビニルホルマール樹脂）15gと青色系油溶染料アイゼンゾットブルー1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー25）25gをア-ブチロラクトン50gとグリセリン20gからなる水溶性有機溶剤混合液に加熱しながら混合・攪拌し、着色剤樹脂溶液を調製した。スターラーで攪拌している蒸留水400gに着色剤溶液全量を2時間かけて加え、青色油溶染料からなるインクを得た。

【0058】（実施例4）疎水性樹脂スタイラック-A S767（商品名、旭化成工業株式会社、ポリスチレン）15gと赤色系顔料パーマネントレッド4R（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド3）30gにテトラヒドロフラン80gを加え、加熱しながら混合・溶解し着色剤溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水500gに着色剤溶液全量を1時間かけて加え、赤色分散インクを得た。

【0059】（実施例5）疎水性樹脂ナイロン6（商品名、宇都宮産株式会社製、ε-カプロラクタム共重合体）15gを水溶性有機溶剤N-メチル-2-ピロリドン30gに加熱しながら混合・溶解し樹脂溶液を作製した。次にスターラーで攪拌している超純水100gに樹脂溶液を30分かけて加え樹脂分散液を作製した。赤色系染料オイルピンク312（商品名、オリエント化学工業株式会社製）30gを水溶性有機溶剤エチレングリコールモノメチルエーテル60gに加え、加熱しながら混合・溶解し着色剤溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水400gに着色剤溶液全量を1時間かけて加え、着色剤分散液を作製した。その後、樹脂分散液と着色剤分散液を混合攪拌し赤色分散インクを得た。

【0060】（実施例6）青色系染料オイルブルーBO（商品名、中央合成化学株式会社製）20gにアセトニルアセトン55gを加え、加熱しながら混合・溶解し着色剤溶液を得た。疎水性樹脂エスロンV120（商品名、旭化成工業株式会社製、クマロン樹脂）12gをN-メチル-2-ピロリドン25gに添加し加熱しながら混合・溶解し樹脂溶液を得た。スターラーで攪拌している蒸留水500gに着色剤溶液全量を30分間かけて加え、その後樹脂溶液を30分かけて添加し青色分散インクを得た。

【0061】（実施例7）メチルエチルケトン10gに疎水性樹脂エスロンG90（商品名、旭化成工業株式会社製、クマロン樹脂）12gを加え加熱溶解し樹脂溶液を得た。2-ピロリドン80gに黄色系染料オレオゾルブリリアントイエロー5G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー150）30gを混合して加熱溶解し着色剤溶液を得た。スターラーで

攪拌している蒸留水500gに樹脂溶液全量を30分間かけて加え、その後着色剤溶液を30分かけて添加し青色分散インクを得た。

【0062】(実施例8) 60℃で加熱しながらスターラーで攪拌している、ε-カプロラクタム40gとエタノール40gの混合液に黒色系染料オレオゾルブラックAR(商品名、田岡化学工業株式会社製)30gを少量ずつ添加し溶解し、着色剤溶液を作製した。同様に60℃で加熱しているジメチルホルムアミド50gに、疎水性樹脂エスレックBL-1(商品名、積水化学工業株式会社、ポリビニルホルマール樹脂)15gを少量ずつ添加し溶解し、樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌している超純水500gに、この着色剤溶液と樹脂溶液を同時に1時間かけて加え、黒色分散インクを得た。

【0063】(実施例9) 黒色系油溶染料オイルブラックFSスペシャルA(商品名、中央合成化学社製)25gとタマノルPA(商品名、荒川化学工業株式会社製、フェノール樹脂)10gを水溶性有機溶剤N-メチル-2-ピロリドン70gに加熱しながら混合・攪拌し、着色剤樹脂溶液を調製した。スターラーで攪拌しているトリエタノールアミン0.02mol/l水溶液400gに加熱しながら着色剤溶液全量を1時間かけて加え、黒色インクを得た。

【0064】(比較例1) 水溶性有機溶剤ジメチルホルムアミド85g、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(分子量約10000)5g、蒸留水395g、黒色系顔料MA7(商品名、三菱化成工業株式会社製、C. I. ピグメントブラック7(カーボンブラック))10g、黒色水溶性染料ダイレクトディーブブラックEX(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ダイレクトブラック38)5gを混合して、超音波分散器にて冷却しながら5時間分散を行って赤色分散インクを得た。本比較例は水溶性樹脂を用いた顔料分散インクの例である。

【0065】(比較例2) 水溶性有機溶剤ジメチルホルムアミド85g、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(分子量約10000)10g、蒸留水395g、黒色系顔料MA7(商品名、三菱化成工業株式会社製、C. I. ピグメントブラック7(カーボンブラック))15gを混合して、超音波分散器にて冷却しながら5時間分散を行って赤色分散インクを得た。本比較例は水溶性樹脂を用いた顔料分散インクの例である。

【0066】(比較例3) スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体(平均分子量11400)6g、モノエタノールアミン3g、イオン交換水66g、エチレングリコール5gを加熱混合し樹脂を完全溶解した。これに、ダイニチファーストイエロー10G(商品名、大日精化工業株式会社製、C. I. ピグメントイエロー3)、15g、エタノール5gを添加し、アジテーターミルで3時間分散し、その後、イオン交換水58gを添加してインクを得た。本比較例は疎水性樹脂を用いた顔料分散インクの例である。

【0067】(比較例4) 青色系油溶染料アイゼンゾットブルー1(商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー25)25gをγ-ブチロラクトン50gとグリセリン20gからなる水溶性有機溶剤混合液に加熱しながら混合・攪拌し、着色剤樹脂溶液を調製した。エボミンSP-012(商品名、株式会社日本触媒、ポリエチレンイミン)15gを蒸留水400gに溶解させ水溶性樹脂溶液を作製した。スターラーで攪拌している水溶性有機溶剤溶液に着色剤溶液全量を2時間かけて加え、青色油溶染料からなるインクを得た。本比較例は疎水性染料、水溶性樹脂を用いた例である。

【0068】以上述べた実施例で調製したインク1〜9、比較例でのインク1〜4についての評価結果を、表1に示す。

【0069】

【表1】

サンプル	評価結果				
	耐擦過性	耐水性	目詰まり特性	平均粒径(nm)	製造時間(hr.)
実施例 1	○	○	○	310	2
実施例 2	○	○	○	280	2
実施例 3	○	○	○	254	3
実施例 4	○	○	○	260	2
実施例 5	○	○	○	273	2.5
実施例 6	○	○	○	291	2
実施例 7	○	○	○	279	2
実施例 8	○	○	○	150	2
実施例 9	○	○	○	163	2
比較例 1	○	×	△	352	6
比較例 2	○	○	×	374	8
比較例 3	○	○	△	386	4
比較例 4	○	○	△	673	3

【0070】上記に示す様に本発明の水分散インクは、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、疎水性着色剤、疎水性樹脂を含んでいるため、安定した吐出を確保しつつ耐擦過性、耐水性を向上させることができた。

【0071】これに対して、比較例1の水溶性染料を含むインクでは耐水性が悪く、比較例2、3の顔料を使用したインクでは目詰まり特性が悪く、製造時間も多くなる。また、比較例4の水溶性樹脂を用いた例では、ノズル先端の水分が蒸発しても、着色剤が水溶性有機溶剤に溶け、この溶液がノズル先端を覆うため強固な乾燥固化は起こらないが、水溶性樹脂の析出が起きるためクリーニング回数が少ないときには多少の飛行曲がりが生じた。

【0072】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、少なくとも(1)水、(2)蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤、(3)前記水溶性有機溶剤に可溶な油溶染料、分散染料、顔料から選ばれる少なくともひとつの疎水性着色剤、(4)前記水溶性有機溶剤に可溶な疎水性*

*樹脂を含み、前記疎水性樹脂として、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ε-カプロラクタム共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、無水マレイン酸ポリマー、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、DFK樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドの少なくとも1つを使用し、製造過程で本発明の方法を取ることにより、分散の安定した粒径の小さいインクを簡単に得ることができ、実印時には非常に吐出が安定していた。さらにインクジェット記録で得られた印字物は耐擦過性、耐水性等に優れたものであった。

【0073】さらに、本発明により得られる水分散インクは、インクジェット記録方式を用いたプリンター、複写機、ファクシミリ等に幅広く応用することが可能である。

DERWENT-ACC-NO: 2001-205098
DERWENT-WEEK: 200121
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pyrrolo(1,2-a)-1,3,5-triazine-4-one azomethine dyes with excellent absorption properties and color fastness useful as image forming dyes, filter dyes and dyes for silver halide photographic photosensitive materials

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD [FUJF]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0142259 (May 21, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 2000327939	November 28, 2000	N/A	027
055/00			C09B
A			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000327939A	N/A	1999JP-0142259	May 21, 1999

INT-CL (IPC): C09B055/00
ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000327939A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A Pyrrolo(1,2-a)-1,3,5-triazine-4-one azomethine dye (1) is new.

DETAILED DESCRIPTION - A Pyrrolo(1,2-a)-1,3,5-triazine- 4-one azomethine dye of formula (1) is new.

R1 = H or substituent other than cyano;

R2 = alkyl, aryl, heterocyclic group, alkoxy carbonyl, aryloxy carbonyl, carbamoyl, alkylsulfonyl, arylsulfonyl, alkylsulfinyl, arylsulfinyl, sulfamoyl, phosphonyl, phosphinoylamino or imido;

R3 = H or substituent;

R4,R5,R6,R7 = H or substituent;

M = -OY or -N(R8) (R9);

Y = H or cation necessary to neutralize charge;

R8,R9 = alkyl, aryl, heterocyclic group, acyl or sulfonyl;

R8 or R9 and R6 or R3 optionally = 5-, 6- or 7-membered ring;

R4 and R5 and/or R6 and R7 optionally = ring(s).

USE - (1) are useful as image forming dyes in color electrophotography, ink jet recording and thermosensitive transfer recording, filter dyes for solid state imaging devices and color liquid crystals and dyes for silver halide photographic photosensitive materials.

ADVANTAGE - (1-1) have excellent absorption properties and color fastness.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327939

(P2000-327939A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 9 B 55/00

C 0 9 B 55/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号

特願平11-142259

(22) 出願日

平成11年5月21日 (1999.5.21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 水川 裕樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 川岸 俊雄

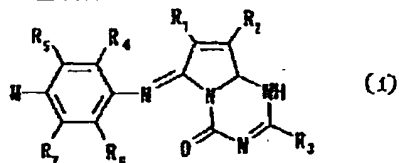
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

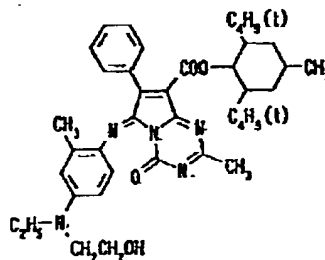
弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ピロロ [1, 2-a -1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 吸収特性及び堅牢性に優れた新規なピロロ
[1, 2-a] -1, 3, 5-トリアジン-4-オン系
アゾメチン色素類を提供する。【解決手段】 一般式1、例えば式P-1のピロロ
[1, 2-a] -1, 3, 5-トリアジン-4-オン系
アゾメチン色素類である。

P-1



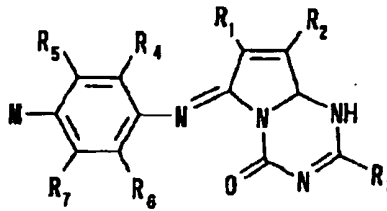
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるピロロ

[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系*
一般式(1)

*アゾメチン色素類。

【化1】



式中、R₁水素原子又は置換基を表し(但し、シアノ基は除く)、R₂はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、ホスホニル基、ホスフィニルアミノ基、又はイミド基を表わす。R₃は水素原子又は置換基を表わす。R₄、R₅、R₆及びR₇はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表わし、Mは-OY基又は-N(R₈)(R₉)を表わし、Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わす。R₈及びR₉はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表わす。R₈又はR₉とR₃とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、R₄とR₅及び/又はR₆とR₇とが互いに環を形成してもよい。

【請求項2】 前記一般式(1)のR₃が、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする請求項1に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類。

【請求項3】 前記一般式(1)のR₃が、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする請求項1に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類。

【請求項4】 前記一般式(1)のR₁が、アルキル基、またはアリール基であり、R₂がアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であり、かつR₃がアルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする請求項1に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式等の画像形成用色素、固体撮像管やカラー液晶用フィルター用色素、及びハロゲン化銀写真感光材料用の色素として有用なピロロ※50

※[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アゾメチン色素は、従来、ハロゲン化銀カラー写真感光材料における画像形成用の色素及び染料として広く用いられている。一方、近年、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式等の新しいカラー画像形成方法が実用に供されている。また、エレクトロニックイメージングの発展に伴って固体撮像管やカラー液晶用フィルターの需要が増大している。この様なことからアゾメチン色素が様々なシステムあるいは商品において応用、検討されるようになった。特にピロロ

[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系化合物から得られるアゾメチン色素の有用性は、欧州公開特許第0556700A号、特開平8-122994号等に記載されているが、実用上さらなる高性能のアゾメチン色素の開発が要望されている。

【0003】このように、アゾメチン色素は、従来より、色素の吸収特性の改良や堅牢性の改良の研究が精力的に行われており、たとえば、特開平5-232648号公報には、ピロール環に窒素原子を2つあるいは3つ含む含窒素6員環が縮合したカブラーから得られるアゾメチン色素により、色像が光、熱、湿度などに対して堅牢で、発色現像液中での色素形成速度および最大発色濃度が高い写真感光材料が得られることが開示されている。また、この公報には、ピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系化合物に属するいくつかの化合物も示されている。しかし、この公報には、吸収特性に優れ、すなわち青色光領域の不要吸収が少なく、かつ堅牢性に優れるアゾメチン色素が得られることについての言及はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、吸収特性及び堅牢性に優れる新規なピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下

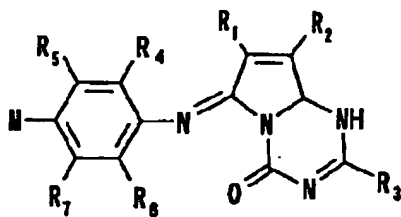
記手段により解決される。即ち、本発明は、

*色素類である。

<1>下記一般式(1)で表されるピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン*
一般式(1)

【0006】

【化2】



【0007】式中、R₁水素原子又は置換基を表し(但し、シアノ基は除く)、R₂はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、ホスホニル基、ホスフィノイルアミノ基、又はイミド基を表わす。R₃は水素原子又は置換基を表わす。R₄、R₅、R₆及びR₇はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表わし、Mは-OY基又は-N(R₈)(R₉)を表わし、Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わす。R₈及びR₉はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表わす。R₈又はR₉とR₆又はR₃とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、R₄とR₅及び/又はR₆とR₇とが互いに環を形成してもよい。

【0008】<2>前記一般式(1)のR₃が、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする前記<1>に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類である。

【0009】<3>前記一般式(1)のR₃が、アルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする前記<1>に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類である。

【0010】<4>前記一般式(1)のR₁が、アルキル基、またはアリール基であり、R₂がアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であり、かつR₃がアルキルチオ基、又はアリールチオ基であることを特徴とする前記<1>に記載のピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類である。

【0011】

【発明の実施の形態】一般式(1)で表されるピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類(以下、「本発明の色素」ということがある。)について詳しく説明する。まず、本発明の色素中のR₁~R₇、及びMについて以下に詳しく説明す

※る。

【0012】R₁について詳しく説明する。R₁は水素原子又は置換基を表し(但し、シアノ基は除く)、詳しくは、R₁は水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(好ましくは炭素数1~32の、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、トープチル、1-オクチル、トリデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ノルボルニル、1-アダマンチル)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~32のアルケニル基で、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル)、アリール基(好ましくは炭素数6から32のアリール基で、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1から32の、5から8員環のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル、4-ピリジニル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジニル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-2-イル)、シリル基(好ましくは炭素数3~32のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トシブチルシリル、トープチルジメチルシリル、ト-ヘキシルジメチルシリル)、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~32のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、1-プロトキシ、2-プロトキシ、イソプロポキシ、ト-プロトキシ、ドデシルオキシ、シクロアルキルオキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~32のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-ナフトキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~32のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-フリルオキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、トープチルジメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~32のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ヒバロイルオキシ、ベンゾイ

※50

ルオキシ、ドデカノイルオキシ)、

【0013】アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~32のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ、トープトキシカルボニルオキシ、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基で、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ)、アリーロキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~32のアリーロキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のカルバモイルオキシ基で、例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-ブチルカルバモイルオキシ)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のスルファモイルオキシ基で、例えば、N、N-ジエチルスルファモイルオキシ、N-プロピルスルファモイルオキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1~32のアルキルスルホニルオキシ基で、例えば、メチルスルホニルオキシ、ヘキサデシルスルホニルオキシ、シクロヘキシルスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数6~32のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ)、アシル基(好ましくは炭素数1~32のアシル基で、例えば、ホルミル、アセチル、ヒパロイル、ベンゾイル、テトラデカノイル、シクロヘキシルカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~32のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~32のアリーロキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~32のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-エチル-N-オクチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N、N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、アミノ基(好ましくは炭素数32以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ、N、N-ジオクチルアミノ、テトラデシルアミノ、オクタデシルアミノ、シクロヘキシルアミノ)、アニリノ基(好ましくは炭素数6~32のアニリノ基で、例えば、アニリノ、N-メチルアニリノ)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1~32のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ)、

【0014】カルボンアミド基(好ましくは炭素数2~32のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~32のウレイド基で、例えば、ウレイド、N、N-ジメチルウレイド、N-フェニルウレイド)、イミド基(好ましくは炭素数10以下のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素

数2~32のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、トープトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~32のアリーロキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~32のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、シクロヘキシルスルホニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1~32のスルファモイルアミノ基で、例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-エチル-N-ドデシルスルファモイルアミノ)、アゾ基(好ましくは炭素数1~32のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~32のアルキルチオ基で、例えば、エチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~32のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~32のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオ、1-フェニルテトラゾリルチオ)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~32のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル)、アリールスルフィニル基(好ましくは炭素数6~32のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~32のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~32のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル)、

【0015】スルファモイル基(好ましくは炭素数32以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1~32のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、ホスフィノイルアミノ基(ジエトキシホスフィノイルアミノ、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基)を表す。

【0016】R₁で表される基がさらに置換可能な基である場合、R₁で表される基はさらに置換基を有してもよく、その場合の好ましい置換基はR₁で説明した置換基と同じ意味の基及び/又はシアノ基である。2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0017】次にR₂について詳しく説明する。R₂はアルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリ

ールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、又はアリールスルフィニル基を表わし、アルキル基及びアリール基は前記R₁で説明したアルキル基及びアリールと同じ意味の基を表わす。

【0018】アルコキシカルボニル基のアルキル基は、前記のR₁で説明したアルキル基と同じ意味の基を表わす。アリールカルボニルオキシ基のアリール基は、前記のR₁で説明したアリール基と同じ意味の基を表わす。カルバモイル基は、好ましくは炭素数1〜38のN-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、又はN、N-ジアリールカルバモイル基を表わし、それらのアルキル基及びアリール基は、前記R₁で説明したアルキル基及びアリール基と同じ意味の基を表わす。アルキルスルホニル基のアルキル基は前記のR₁で説明したアルキル基と同じ意味の基を表わす。アリールスルホニル基のアリール基は、前記のR₁で説明したアリール基と同じ意味の基を表わす。

【0019】スルファモイル基は、好ましくは0〜38のスルファモイル、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基又はN-アルキル-N-アリールスルファモイル基を表わす。これらのアルキル基及びアリール基は前記のR₁で説明したアルキル基及びアリール基と同じ意味の基を表わす。

【0020】アルキルスルフィニル基のアルキル基は、好ましくは1〜38のアルキルスルフィニル基を表わし、アルキルスルフィニル基のアルキル基は、前記のR₁で説明したアルキル基と同じ意味の基を表わす。

【0021】アリールスルフィニル基のアリール基は、好ましくは6〜38のアリール基を表わし、このアリール基は前記のR₁で説明したアリール基と同じ意味の基を表わす。

【0022】R₂のこれらの基が更に置換可能な場合には、前記のR₁で説明した置換基及び／又はシアノ基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なっているてもよい。

【0023】次にR₃について詳しく説明する。R₃は、水素原子又は置換基を表わし、詳しく説明すると、置換基は前記のR₁で説明した置換基と同じ意味の基又はシアノ基を表わす。R₃で表される基がさらに置換可能な基である場合、R₃で表される基はさらに置換基を有してもよく、その場合の好ましい置換基はR₁で説明した置換基と同じ意味の基及び／又はシアノ基である。2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なっているてもよい。

【0024】次に、R₄〜R₇について以下に詳しく説明する。

【0025】R₄、R₅、R₆及びR₇は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表わし、R₄、R₅、R₆及びR₇の置換基は、前記R₁で説明した置換基と同じ意味の基又はシアノ基を表わす。

【0026】次に、Mについて以下に詳しく説明する。Mは-OY基又は-N(R₈)(R₉)を表わし、Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わす。R₈及びR₉はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表わす。R₈又はR₉とR₆又はR₃とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、R₄とR₅及び／又はR₆とR₇とが互いに環を形成してもよい。

【0027】次にYについて詳しく説明する。Yは水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表わし、カチオン種は、金属カチオン種(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、亜鉛)、有機カチオン種(例えば、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムカチオン)等が挙げられる。これらのカチオン種は、色素と1:1の塩の形成に限らず、複数個の色素との塩を形成していてもよい。

【0028】次にR₈及びR₉について詳しく説明する。R₈及びR₉のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、及びスルホニル基は、前記のR₁で説明したアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、及びスルホニル基のそれと同じ意味の基を表わす。

【0029】本発明の色素の好ましい範囲について説明する。R₁の好ましい範囲について説明する。R₁は好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、又はカルバモイル基を表わし、更に好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基を表わす。最も好ましいR₁は、アルキル又はアリール基が挙げられる。

【0030】R₂の好ましい範囲について説明する。R₂は好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が挙げられ、更に好ましくは、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が挙げられる。最も好ましいR₂はアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が挙げられる。

【0031】R₃の好ましい範囲について説明する。R₃は好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、カルボンアミド基、ウレイド基、

アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基が挙げられ、更に好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、カルボンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基が挙げられる。より好ましいR₃は、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基が挙げられる。さらに好ましいR₃は、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる。最も好ましいR₃は、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる。

【0032】次に、M及びR₄～R₉の好ましい範囲について説明する。Mが-OY基の場合には、Yは、電荷を中和するために必要なカチオン種が好ましい。更にカチオン種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムカチオンが好ましく、最も好ましくは、ナトリウム、カリウム、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアン

モニウムカチオンが挙げられる。

【0033】Mが-OY基の場合には、R₄～R₇は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルカンスルホンアミド基、アレーンスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はアシルオキシ基が好ましく、更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、カルボンアミド基、アルカンスルホンアミド基、アレーンスルホンアミド基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ

基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基が挙げられる。特に好ましくは、R₄～R₇の中で、R₄又はR₆のいずれか一方が水素原子である。

【0034】Mが-N(R₈)(R₉)の場合には、R₈及びR₉は好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が挙げられ、R₈又はR₉とR₆又はR₃とが互いに5員、6員又は7員の環を形成してもよく、R₄とR₅及び/又はR₆とR₇とが互いに環を形成してもよい。

【0035】Mが-N(R₈)(R₉)の場合の、好ましいR₄～R₇及び特に好ましいR₄～R₇は、前記のMが-OY基の場合で説明したR₄～R₇と同じ意味の基が挙げられる。

【0036】Mは、-N(R₈)(R₉)のが好ましい。

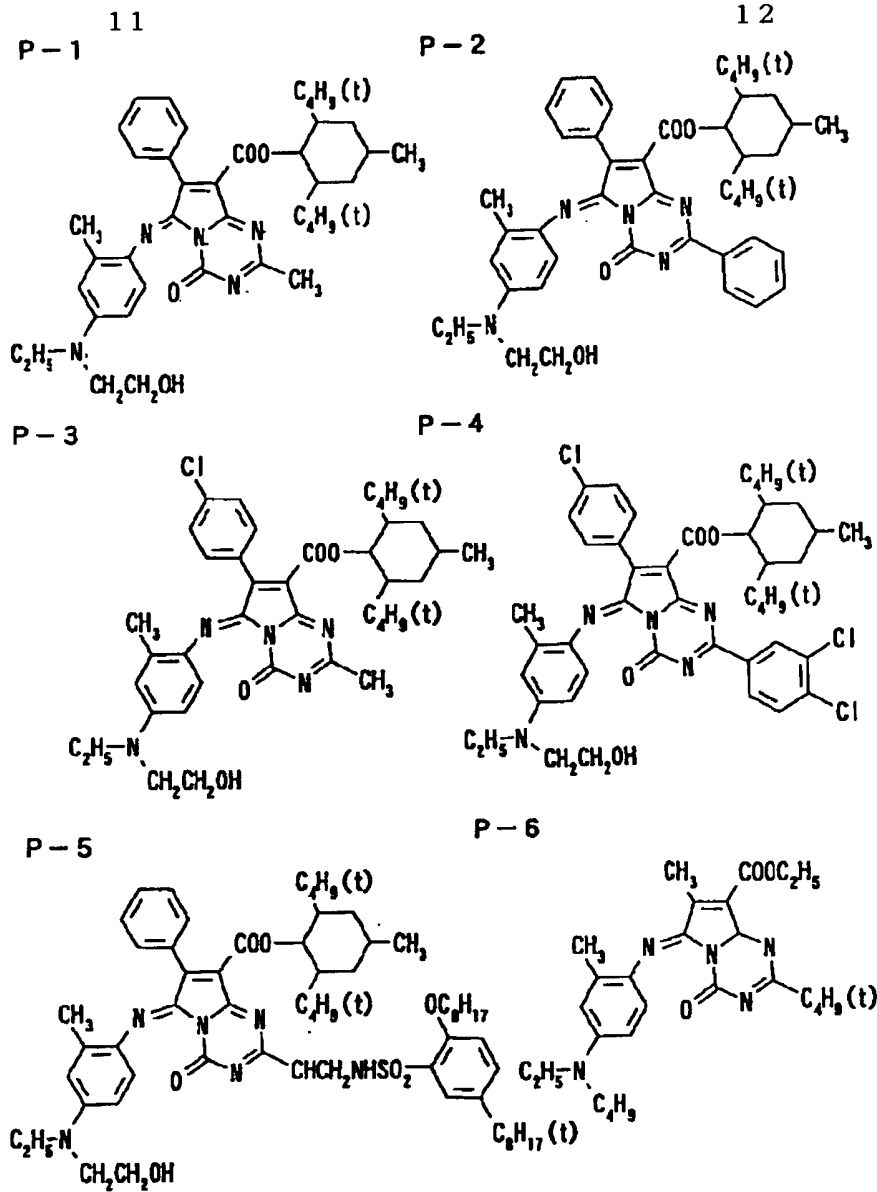
【0037】Mが-OY基の場合の本発明の色素は、ピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン類とパラアミノフェノール類又はパラスルホンアミドフェノール類の酸化体とのカップリングから容易に得られ、パラアミノフェノール類及びパラスルホンアミドフェノール類の具体例は、例えば、特開平9-146248号に記載の化合物が挙げられる。

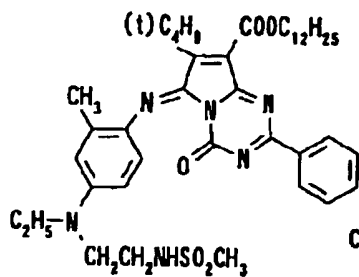
【0038】また、Mが-N(R₈)(R₉)の場合の本発明の色素は、ピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン類とパラフェニレンジアミン類の酸化体とから容易に得られ、パラフェニレンジアミン類の具体例は、例えば、特開平5-257248号、同6-161061号、同7-36162号、特願平9-328129号、特願平9-328130号、及び特願平9-329998号等に記載の化合物が挙げられる。

【0039】以下に、本発明の色素の具体的な例示色素(P-1～P-86)を以下に示すが、本発明はこれらによって限定されない。

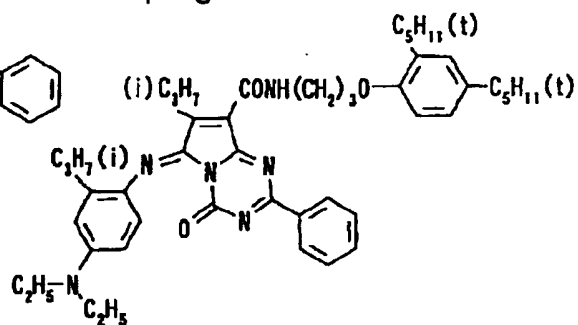
【0040】

【化3】

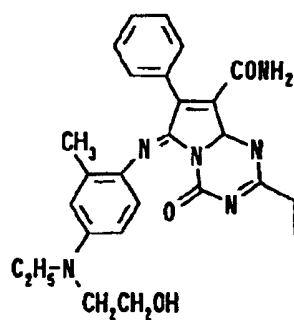


P-7 ¹³

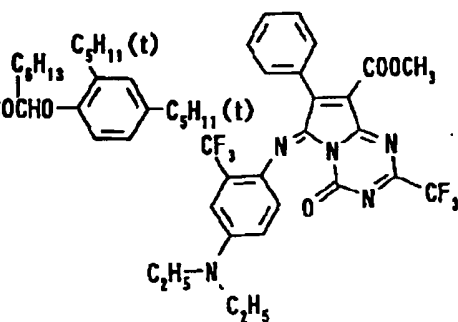
P-8



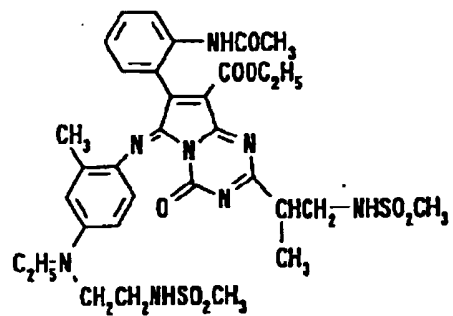
P-9



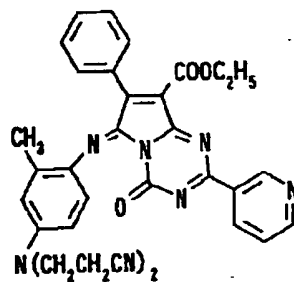
P-10



P-11

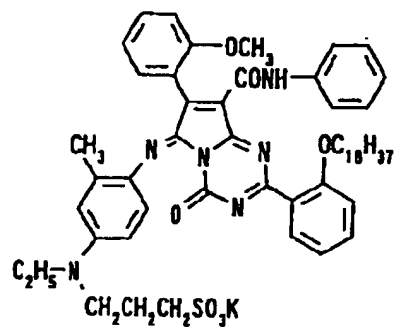


P-12

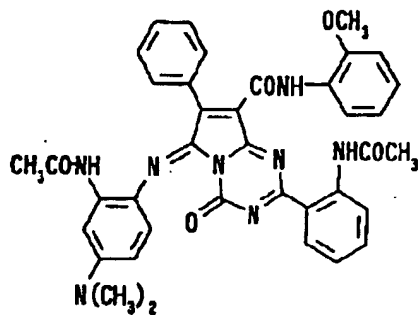


【0042】

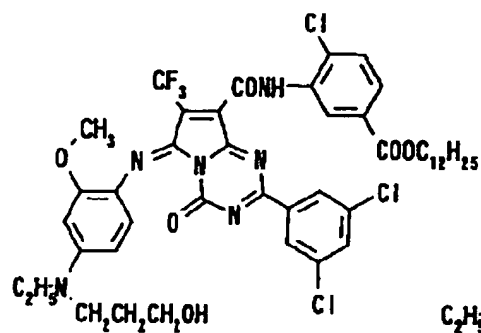
* * 【化5】

P-13¹⁵

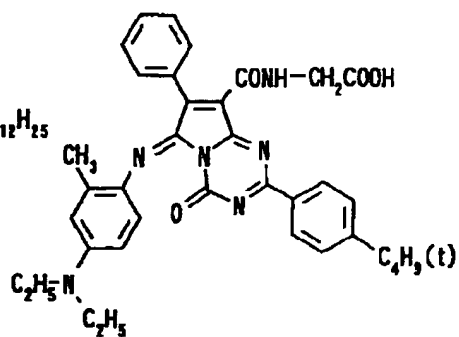
P-14



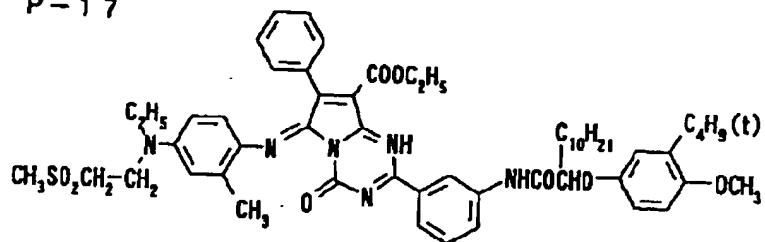
P-15



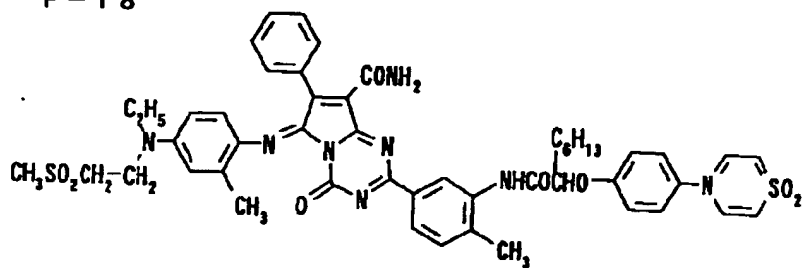
P-16



P-17



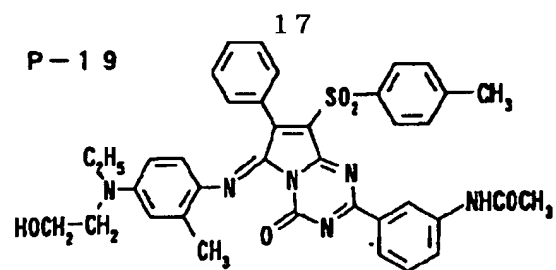
P-18



【0043】

【化6】

P-19

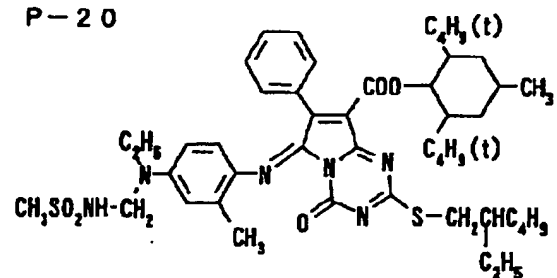


【0044】

【化7】

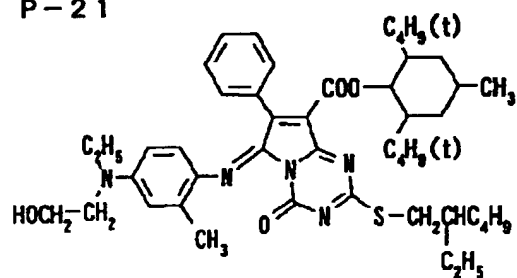
P-20

10



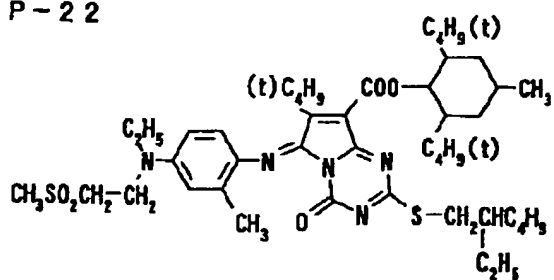
P-21

20



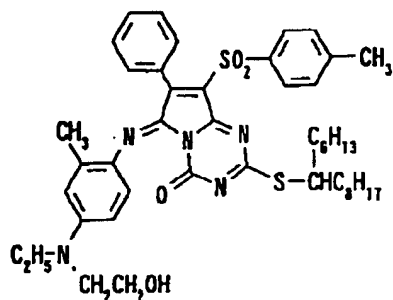
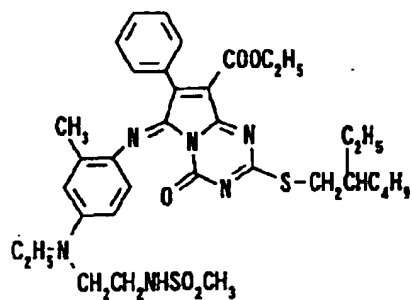
P-22

30



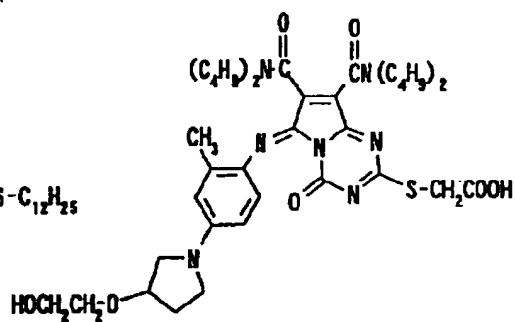
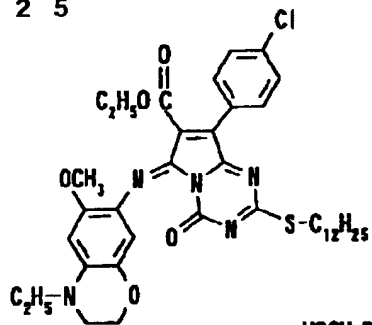
P - 2 3

P - 2 4

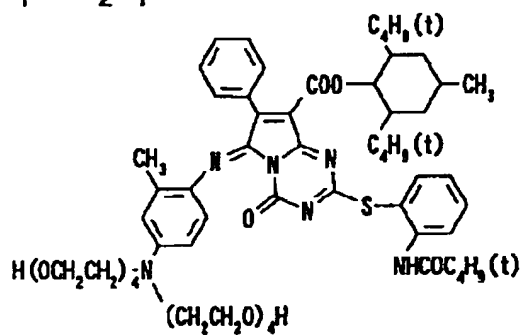


P - 2 5

P - 2 6



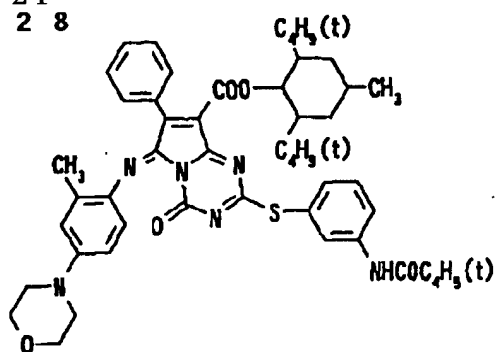
P - 2 7



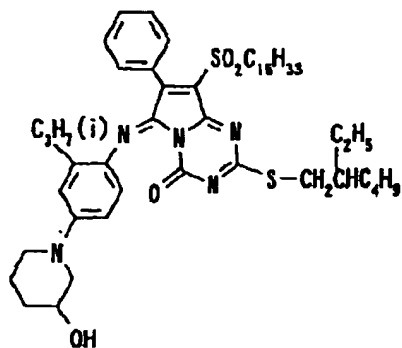
【0045】

* * 【化8】

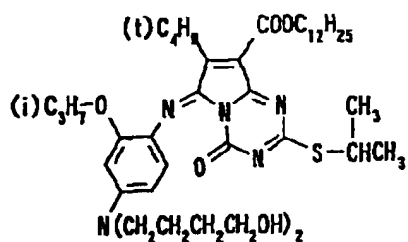
21
P - 28



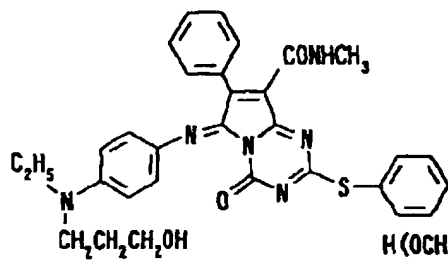
P - 29



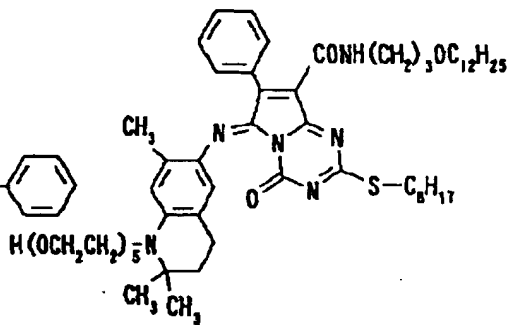
P - 30



P - 31



P - 32

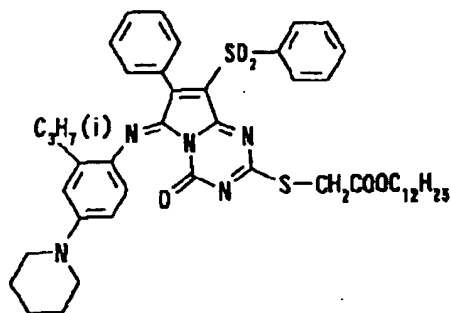


【0046】

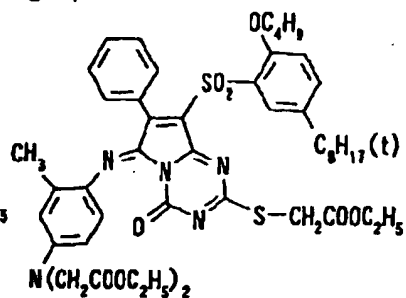
* * 【化9】

23

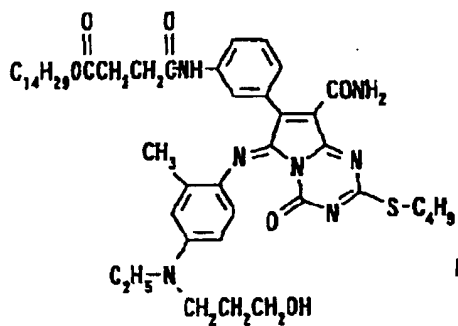
P - 3 3



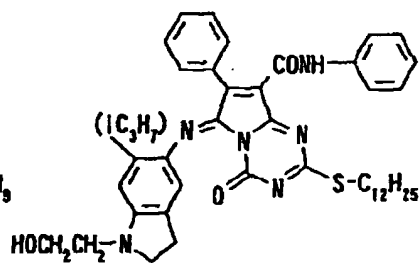
P - 3 4



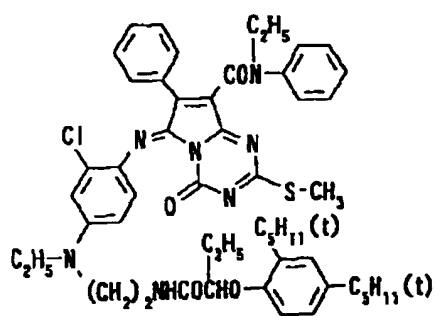
P - 3 5



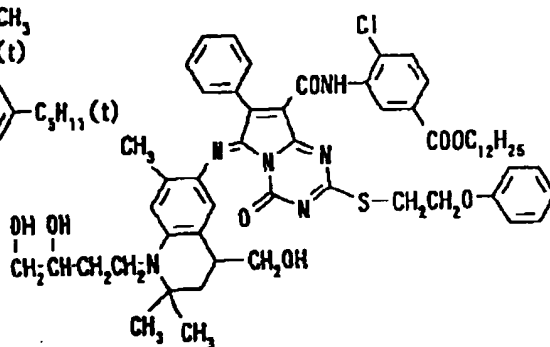
P - 3 6



P - 3 7



P - 3 8



【0047】

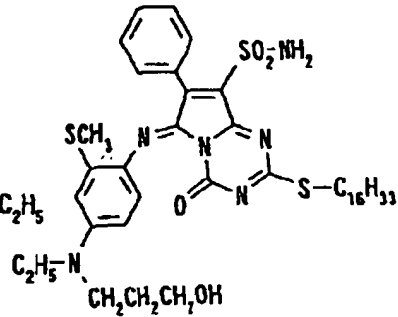
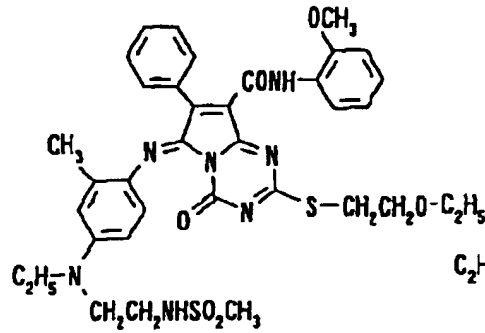
* 40 * 【化10】

25

26

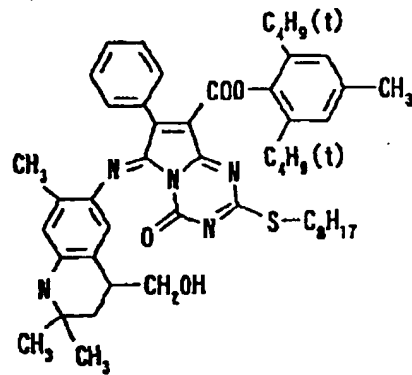
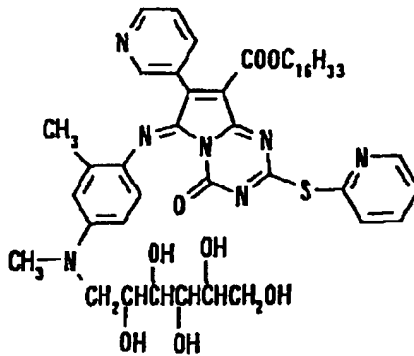
P-39

P-40



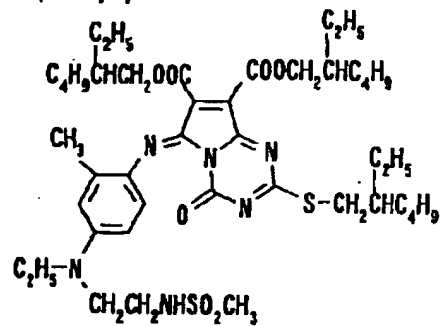
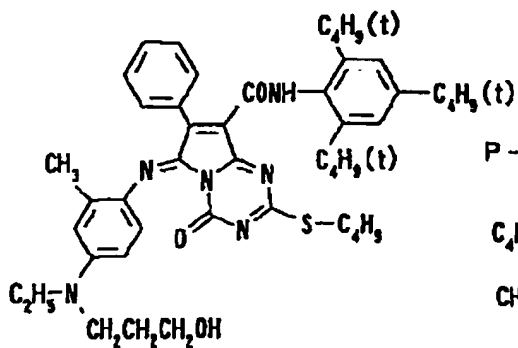
P-41

P-42



P-43

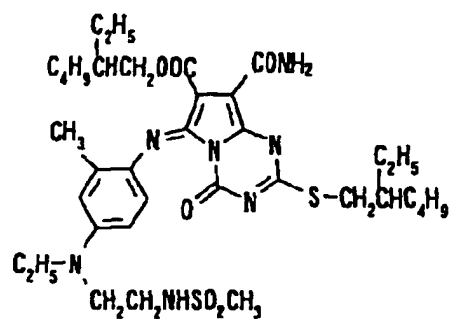
P-44



【0048】

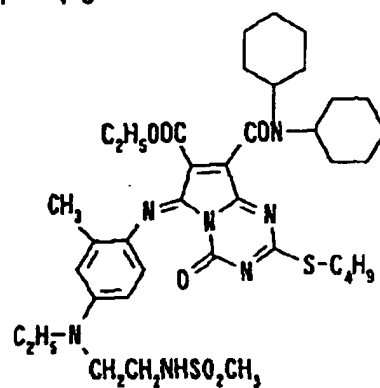
* * 【化11】

27
P-45



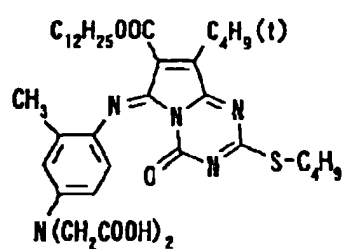
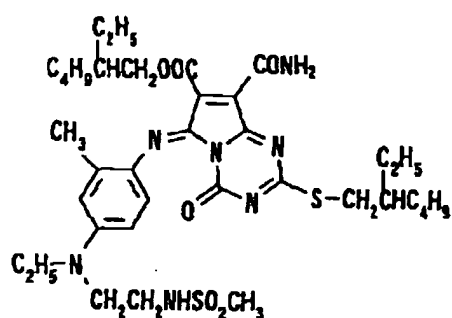
P-46

28



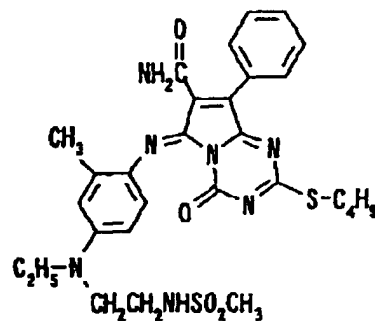
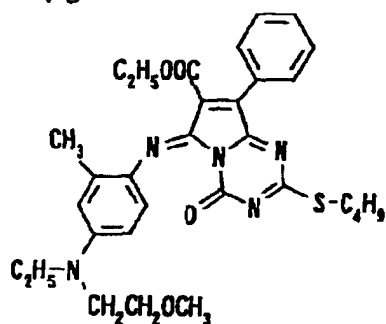
P-47

P-48



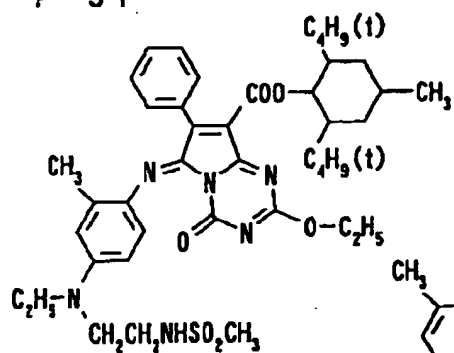
P-49

P-50

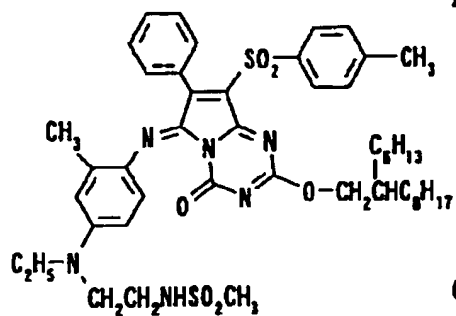


【0049】

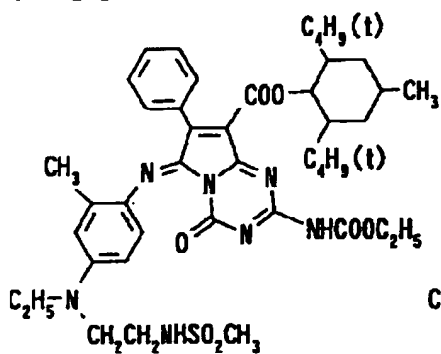
* * 【化12】



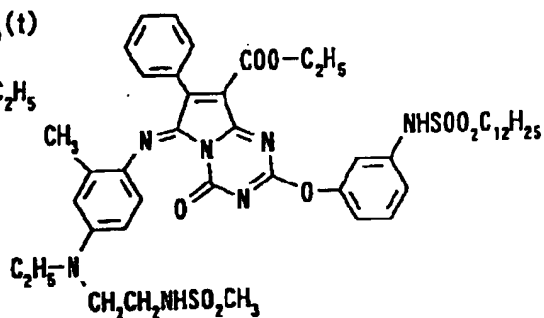
P - 53



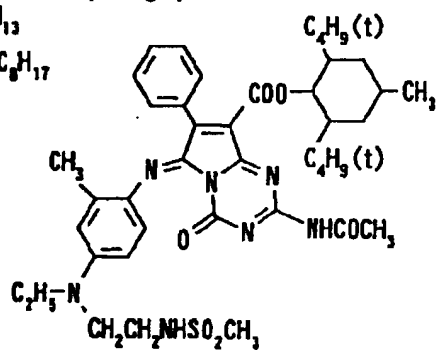
P - 5 5



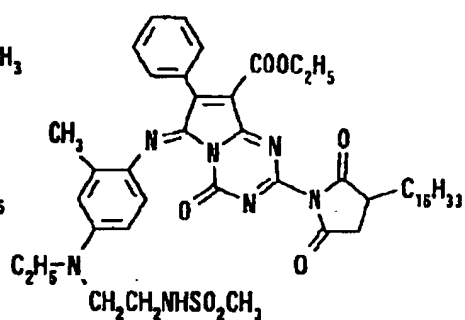
P - 5 2



P-54

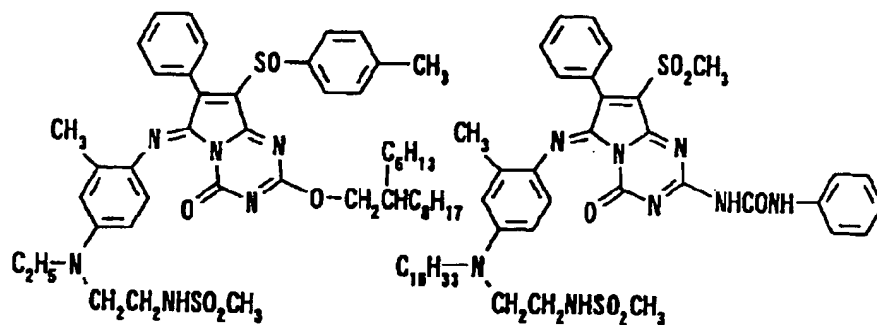


P-56



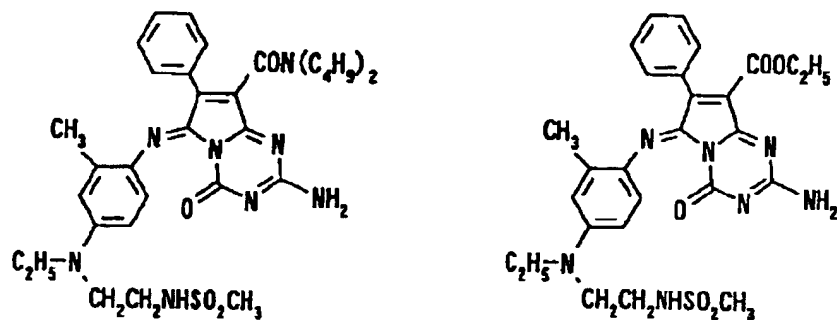
P-57³¹

P-58



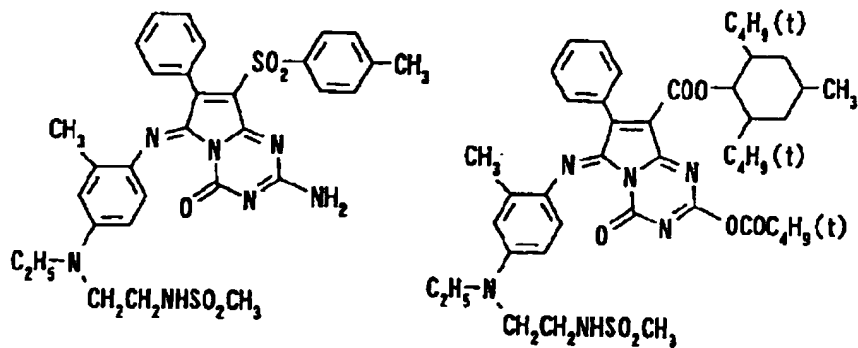
P-59

P-60



P-61

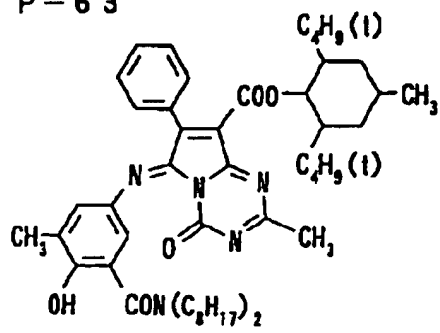
P-62



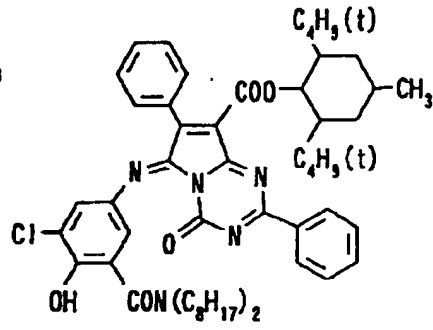
【0051】

* * 【化14】

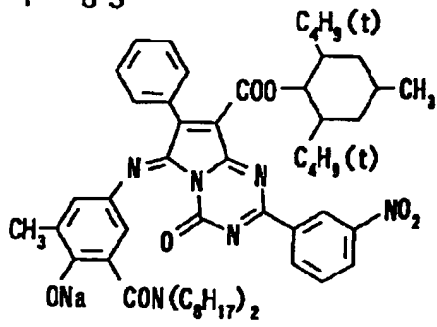
33
P-63



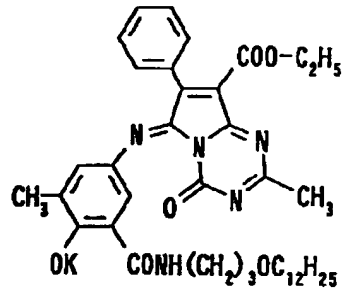
P-64



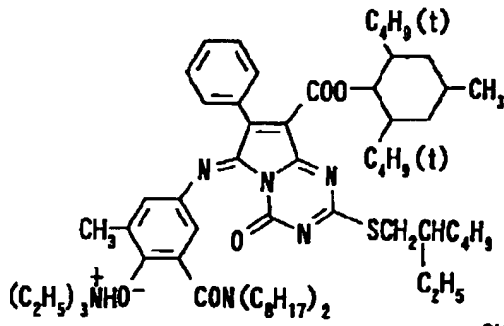
P-65



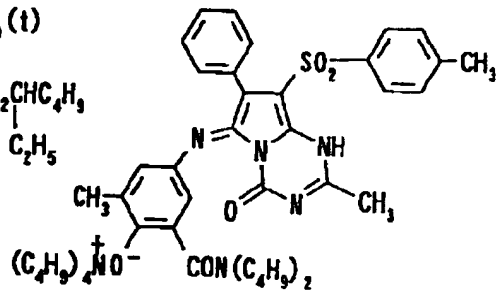
P-66



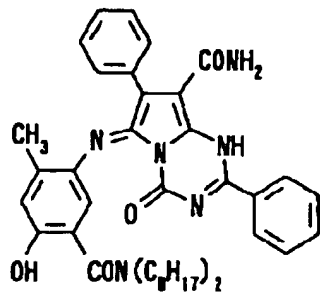
P-67



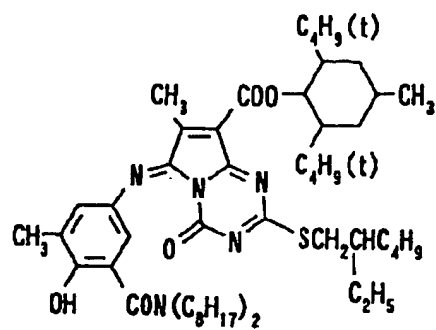
P-68



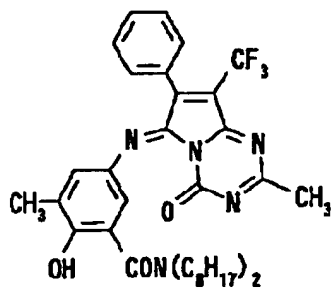
35
P-69



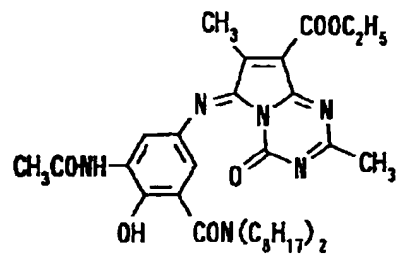
P-70



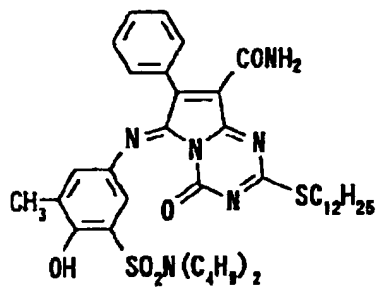
P-71



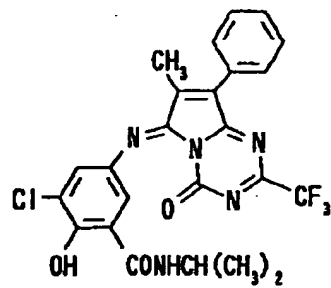
P-72



P-73

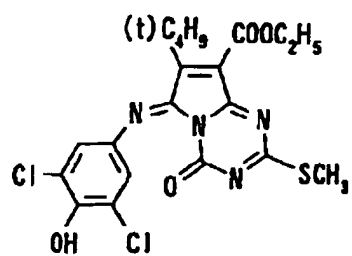


P-74

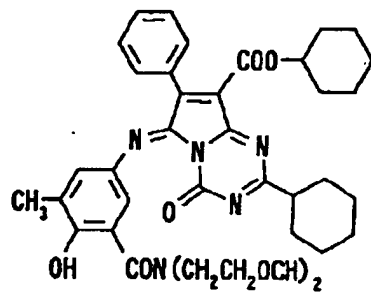


【0053】

* * 【化16】

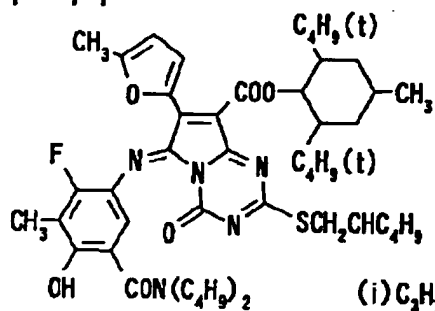
P-75³⁷

P-76

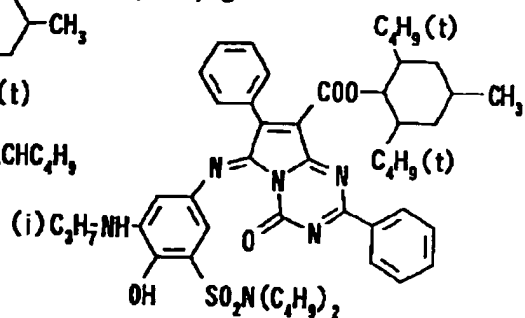


38

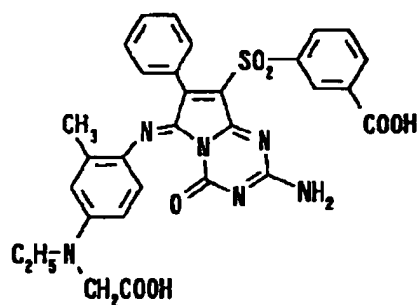
P-77



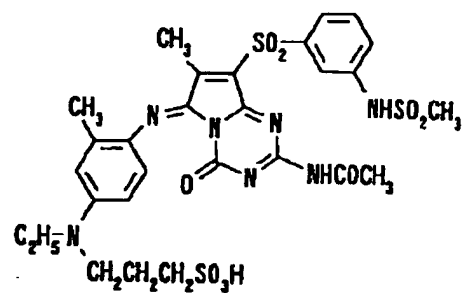
P-78



P-79



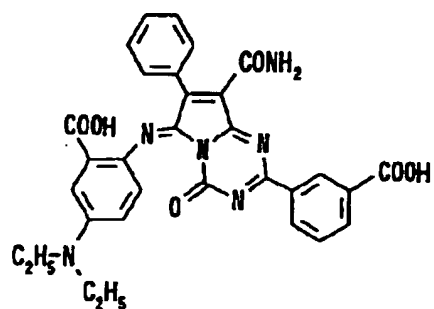
P-80



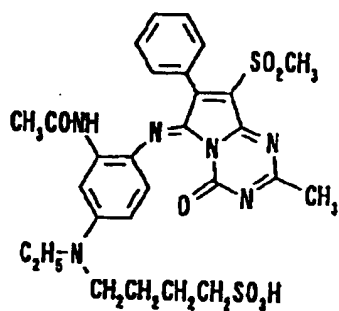
【0054】

* * 【化17】

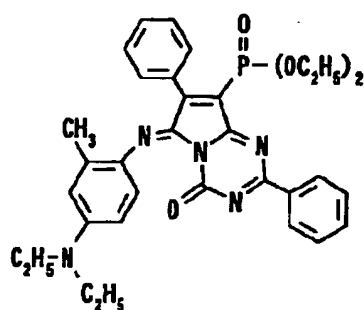
P-81



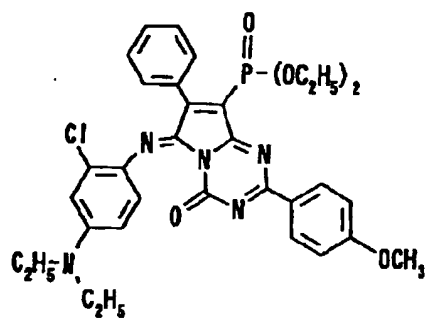
P-82



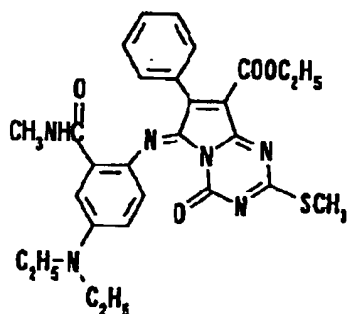
P-83



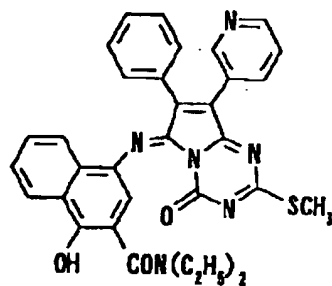
P-84



P-85



P-86



【0055】以下に本発明の色素の具体的合成例を示す。

(合成例1)

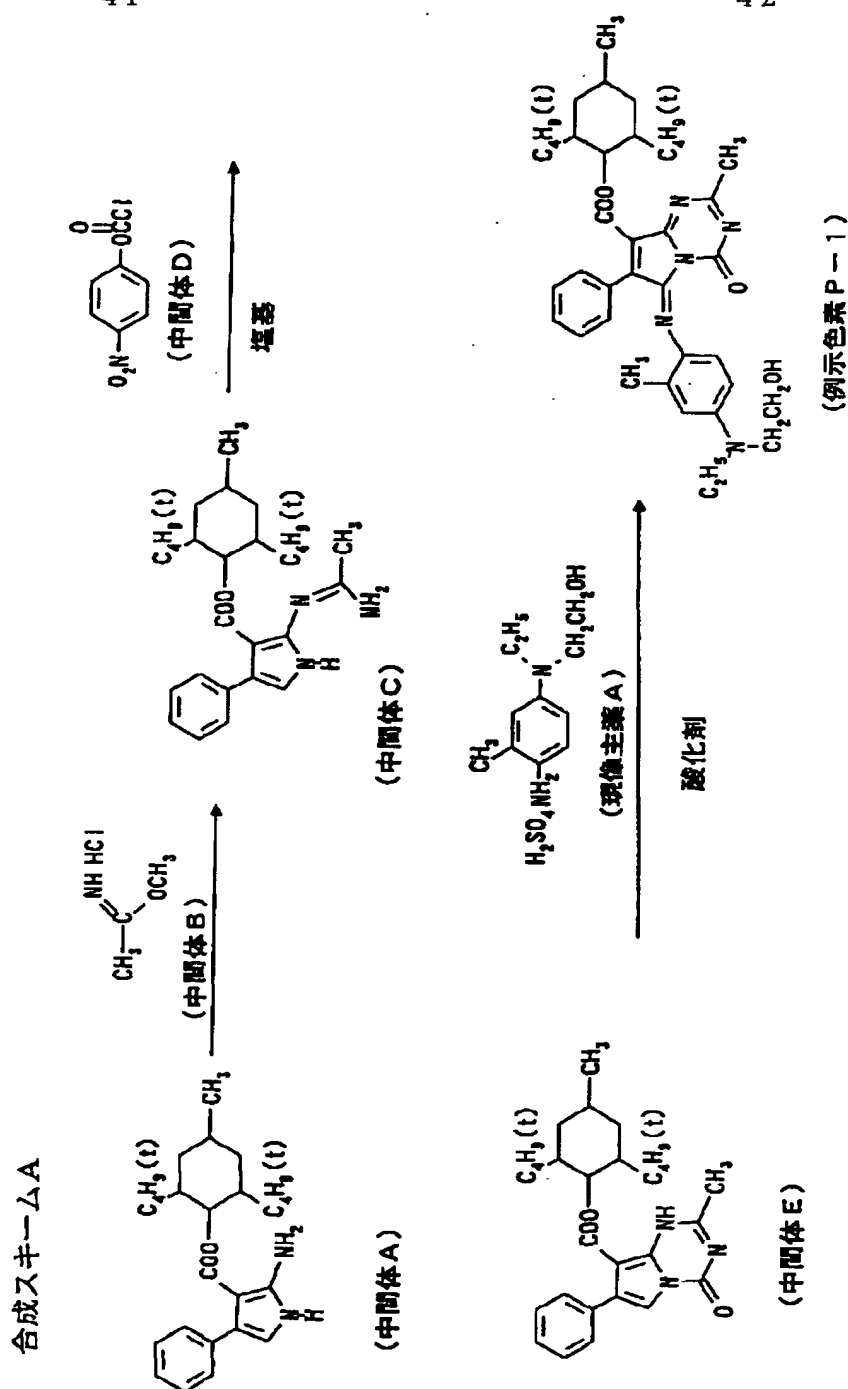
—P-1の合成—

* 以下に示す合成スキームAに従って合成した。反応スキームA

【0056】

【化18】

*



【0057】(中間体Cの合成) メチルイミド酸メチルエステル塩酸塩4.40g(0.04モル)にアセトニトリル40mlを加えて室温で攪拌した。この溶液にトリエチルアミン4.04g(0.04モル)を滴下して塩酸をフリー化し、次いで、アミノピロール体(中間体A)11.0g(0.027モル)と酢酸2.28mlを添加した。この溶液を室温で24時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾過してアセトニトリルで洗浄し、次いで水で洗浄した後、乾燥した。中間体Cを7.8g(収率63.9%)得た。

【0058】(中間体Eの合成) 前記の方法で得た中間*50

40*体C7.5g(0.0166モル)にアセトニトリル75mlとジメチルアセトアミド10mlを加えて室温で攪拌した。この溶液にパラニトロフェノキシ蟻酸クロライド4.0g(0.02モル)をゆっくり添加した。添加終了後、この反応液にトリエチルアミン5.6ml(0.04モル)を水冷下で滴下した。室温で2時間攪拌した後、更にパラニトロフェノキシ蟻酸クロライド2.0g(0.01モル)とトリエチルアミン2.8mlを添加した。

【0059】添加終了後、室温で4時間反応を行った。反応終了後、反応液を濃塩酸を滴下して反応液を中和し

た。次いで、水100mlを滴下して結晶を析出させた。この濾過した水洗した後、乾燥した。得られた結晶をクロロホルム30mlに分散し、洗浄して精製した。中間体Eを5.25g(66.2%)得た。中間体Eの¹H NMR(CDC1₃)は、 δ (ppm)、9.83(s, 1H)、7.50~6.95(m, 6H)、5.92(s, 1H)、2.55(br, 3H)、1.70~0.50(m, 28H)であった。

【0060】(例示色素P-1の合成)前記の方法で得たカブラー(中間体E)4.78(0.01モル)、現像主薬3.51g(0.012モル)、炭酸水素ナトリウム15gに酢酸エチル50mlと水150mlを加え

て室温で攪拌した。この溶液に、過硫酸アンモニウムの結晶少しずつ数回に分けて中間体Eが消失するまで添加した。反応終了後、水層を除去した。この酢酸エチル溶液を酢酸を加えて酸性として、更に、水洗した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮し、乾固した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で分離、精製した。例示色素P-1を4.15g(62.1%)得た。

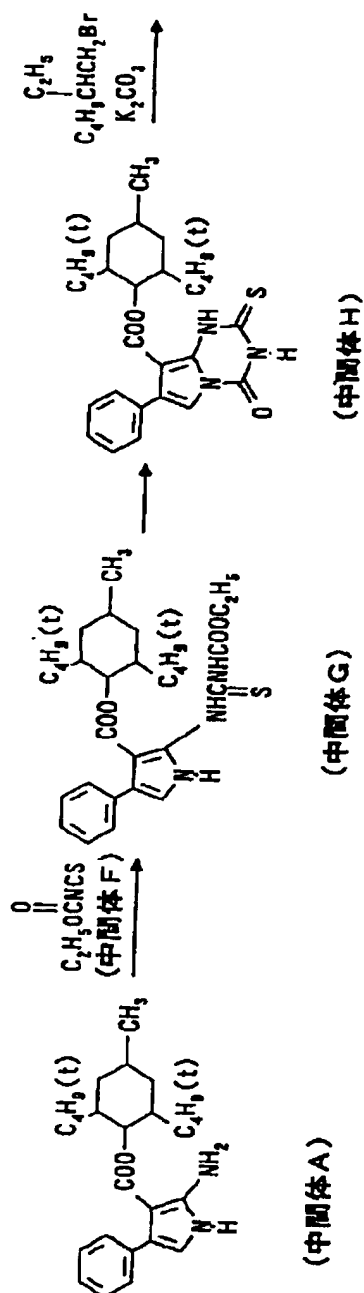
【0061】-例示色素P-20の合成-

10 以下の合成スキームBに従って合成した。

【0062】合成スキームB

【化19】

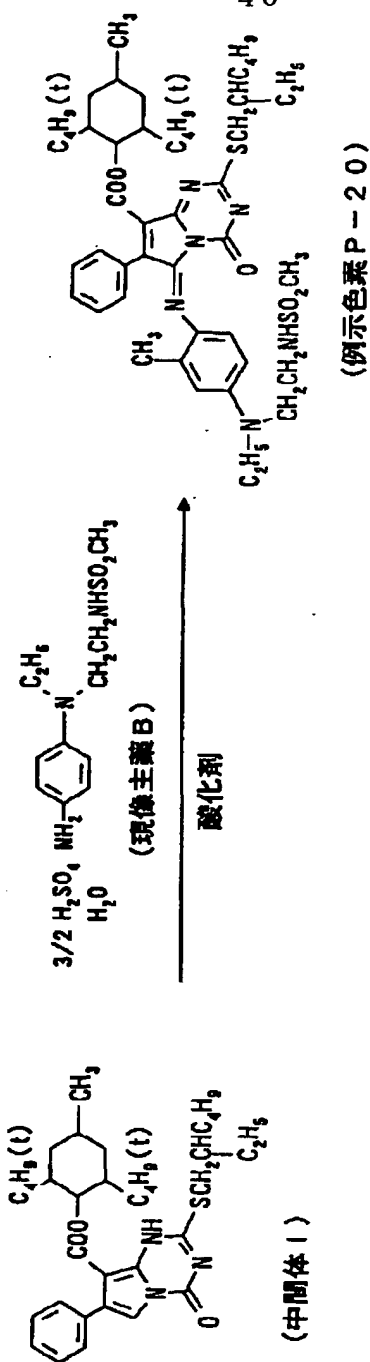
合成スキームB



【0063】(中間体Gの合成) アミノピロール体(中間体A) 15.6g (0.0381モル) にジメチルアセトアミド50mlを加えて10℃以下に冷却して撹拌した。この溶液にエトキシカルボニルチオイソシアネート5.0g (0.0381モル)を滴下した。滴下終了後、室温で2時間撹拌し反応を完結させた。反応液に水と酢酸エチルを添加して抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液n-ヘキサン/クロロホルム=1/2)で分離、精製した。溶出物* 50

*を濃縮乾固した。中間体Gを13.5g (66.9%) 得た。

【0064】(中間体Hの合成) 上記の方法で得た、チオウレア体(中間体G) 13.5g (0.025モル) にトリエチルアミン3.75mlとテトラヒドロフラン65mlを加えて60℃に加熱して、3時間撹拌した。この反応液を室温に冷却した後、濃塩酸を加えて中和して水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去した。残留物にトルエン50ml



47

を加えて結晶を析出させた。この結晶を濾過して乾燥した。中間体Hを12.0g(96.8%)得た。

【0065】(中間体Iの合成) 前記の方法で得たチオン体(中間体H)12.0g(0.024モル)に、炭酸カリウム10.0gとジメチルアセトアミド50mlを加えて60℃に加熱、攪拌した。この溶液に2-エチルヘキシルプロマイド4.87g(0.0252モル)を滴下した。滴下終了後、55℃~60℃で6時間加熱、攪拌し反応を完結させた。反応液を濾過して無機物を除いた後、濾液に水と酢酸エチルを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を希塩酸で酸性としてから水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮した。残留物をヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒で再結晶して精製した。中間体Iを12.1g(82.9%)得た。得られた中間体Iの¹H NMR(CDCl₃)は、δ(ppm) 7.55(s, 1H)、7.40~7.20(m, 5H)、7.00(s, 1H)、5.85(s, 1H)、3.45~3.25(m, 2H)、1.78~0.60(m, 43H)であった。

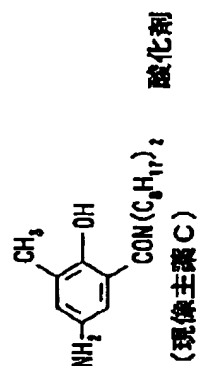
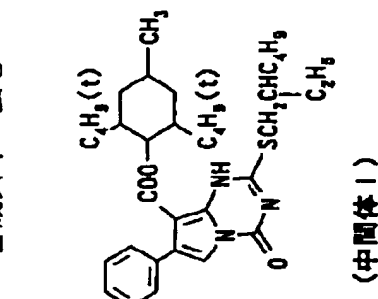
【0066】(例示色素P-20の合成) 前記の方法で得たカプラー(中間体I)6.08g(0.01モル)、現像主薬B5.24g(0.012モル)、炭酸水素ナトリウム20gに水200mlと酢酸エチル100mlを加えて室温で攪拌した。この溶液に、過硫酸アンモニウムの結晶を少しずつ数回に分けて、中間体Iが消失するまで添加した。反応終了後、水層を除去し、酢酸エチル層を酢酸を加えて中和した。この酢酸エチル溶液を水洗し、減圧下で濃縮、乾固した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: 酢酸エチル/n-ヘキサン=1/1)で分離、精製した。例示色素P-20を6.13g(70.1%)得た。

【0067】-例示色素P-67の合成-
以下に示す合成スキームCに従って合成した。

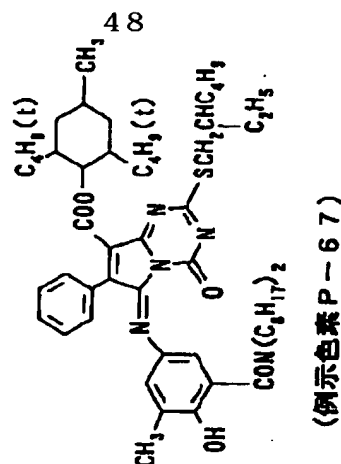
【0068】合成スキームC

【化20】

合成スキームC



酸化剤



【0069】(例示色素P-67の合成) 前記の方法で得たカプラー(中間体I)0.3g(0.5ミリモル)、現像主薬C0.20g(0.5ミリモル)、炭酸カリウム0.35g(2.5ミリモル)に酢酸エチル10mlと水10mlを加えて室温で攪拌した。この溶液に、二酸化マンガンを0.43g(5.0ミリモル)添加した。この反応液を室温で5時間攪拌し、次いで、現像主薬Cを0.2gと二酸化マンガンを0.43g追加して更に5時間攪拌した。この溶液を、一夜放置してから濾過して不溶物を除いた。この酢酸エチル溶液を水洗してから、濃縮、乾固した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液: 酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5)で分離、精製した。例示色素P-67を0.23g(46.8%)得た。

【0070】前記一般式(1)で表されるピロロ[1,2-a]-1,3,5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類は、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式等の画像形成用色素、固体撮像管やカラー液晶用フィルター用色素、及びハロゲン化銀写真感光材料用の色素として好適に用いることができる

【0071】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、*

	例示色素	最大吸収波長(nm)	溶媒
実施例1	P-1	664.7	酢酸エチル
	P-2	679.5	酢酸エチル
	P-3	673	酢酸エチル
	P-4	700.3	酢酸エチル
	P-20	660.8	酢酸エチル
	P-53	673.5	酢酸エチル
	P-67	661.4	ジメチルホルムアミド

【0074】(実施例2)表2に示す本発明の色素について、酢酸エチル溶液中での吸収スペクトルを島津製のUV-260型分光器を用いて測定し、450nmの吸光度と最大吸収波長における吸光度との比を求めた。結果を表2に示す。

【0075】(比較例1)表2に示す比較色素(下記比較色素A、B、C)について、実施例2同様に450nmの吸光度と最大吸収波長における吸光度との比を求めた。結果を表2に示す。

【0076】

【化21】

※

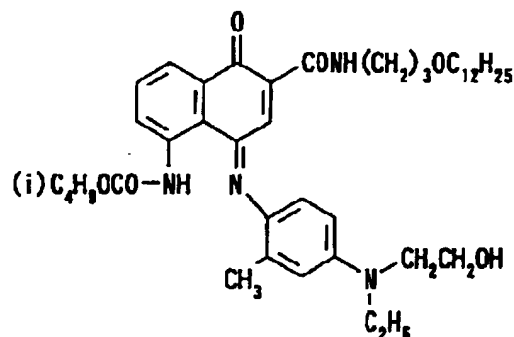
*本発明は、これら実施例に何ら限定されない。

【0072】(実施例1)表1に示す本発明の色素について、酢酸エチル溶媒中(但し、P-67はジメチルホルムアミド中)での最大吸収波長を、島津製のUV-260型分光器を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0073】

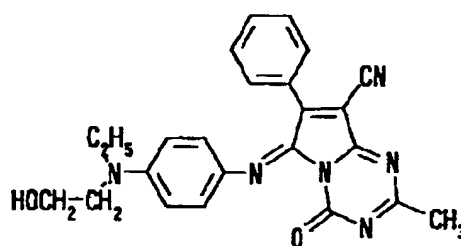
【表1】

※ 比較色素A



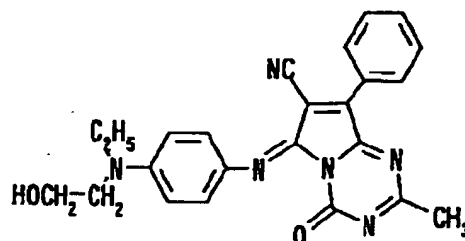
30

比較色素B



40

比較色素C



50 【0077】

【表2】

	例示色素	450nm/λ max
実施例2	P-1	0.025
	P-9	0.027
	P-21	0.02
	P-24	0.02
比較例1	比較色素A	0.112
	比較色素B	0.058
	比較色素C	0.052

【0078】本発明の色素は、450nmの吸光度が低く、色純度の高い好ましい色素であることがわかる。

【0079】

【発明の効果】以上により、本発明は、吸収特性及び堅牢性に優れた新規なピロロ[1, 2-a]-1, 3, 5-トリアジン-4-オン系アゾメチン色素類を提供することができる。

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
1	L1	4	("5344933").PN.	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 09:52
2	L2	2	1 and ink	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 09:54
3	L3	86722	ink near3 jet	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 09:55
4	L4	4429	dye near5 dissolv\$3 near5 solvent	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:27
5	L5	3713	oil adj soluble near5 dye	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 09:55

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
6	L6	2000	oil adj soluble near5 polymer	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 09:56
7	L7	3080	dye same azomethine	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 09:56
8	L8	40	3 and 4 and 7	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 09:56
9	L9	9	3 and 5 and 6 and 7	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 10:00
10	L10	2576	solvent near10 high near3 boiling adj point	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 10:02

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
11	L11	4	3 and 7 and 10	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 11:54
12	L19	6090	dye near10 dissolv\$3 near10 solvent	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:27
13	L20	139853	solvent same (dipropylene adj glycol or butanediol or propanediol or octanol or ethylene adj glycol o methylpyrrolidone or methyl adj pyrrolidone or (diethylene or dipropylene) adj glycol adj monoethyl adj ether)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:40
14	L21	25	3 and 19 and 20 and 7	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:44
15	L22	55	3 and 7 and 20	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:36

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
16	L23	11	((("6031019") or ("6025412") or ("5753017") or ("6313196") or ("5612282"))).PN.	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:38
17	L24	202	3 and 5 and 20	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:39
18	L25	83	24 and 19	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:41
19	L26	57	25 and (polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:41
20	L27	131	24 and (polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:49

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
21	L28	74	27 not 25	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:49
22	L29	3	20 and 23	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 12:53
23	L30	68	5 near10 dispers\$3 near10 6	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:37
24	L31	55	3 and 30	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:37
25	L32	289	dye near10 dissolv\$3 near10 (dipropylene adj glycol or butanediol or propanediol or octanol or ethylene adj glycol o methylpyrrolidone or methyl adj pyrrolidone or (diethylene or dipropylene) adj glycol adj monoethyl adj ether)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:43

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
26	L33	63	3 and 32	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:41
27	L34	16	33 and (polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:08
28	L35	402423 8	(dipropylene adj glycol or butanediol or propanediol or octanol or ethylene adj glycol o methylpyrrolidone or methyl adj pyrrolidone or (diethylene or dipropylene) adj glycol adj monoethyl adj ether or glycerol or glycerin\$2)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:45
29	L36	0	(polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate) near10 5 near10 35 and 3	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:00
30	L37	161	19 and 20 and 7	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:45

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
31	L39	117	(37 or 38) and ink	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 13:46
32	L38	98	32 and (polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:02
33	L40	1	(polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate) near10 dye near10 35 and 3 and 5	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:01
34	L41	123	7 and (polyester or polyamide or polyurethane or polyurea or polycarbonate) and 3	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:02
35	L42	109	41 and 35	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:03

	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
36	L43	341	3 and (5 or 7) and 35 and (polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:20
37	L44	27	3 and solvent adj soluble near5 dye and 35 and (polyester or polyamide or polyurethane or 6 or polyurea or polycarbonate)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/06/03 14:21

	Hits	Search Text	DBs
1	923	azomethine near10 (structure or formula)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
2	48	(azomethine near10 (structure or formula)) and ink near3 jet	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
3	3	(pyrrolotiazole or pyrrolo\$10pyrimidine or \$pyrimidine or pyrrolo adj5 pyrimidine) adj3 azomethine	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
4	1	((pyrrolotiazole or pyrrolo\$10pyrimidine or \$pyrimidine or pyrrolo adj5 pyrimidine) adj3 azomethine) near10 (structure or formula)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
5	10	pyrrolotriazole adj3 azomethine	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
6	34863	pyrrolo\$10pyrimidine or \$pyrimidine or pyrrolo adj5 pyrimidine	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
7	6673	(pyrrolo\$10pyrimidine or \$pyrimidine or pyrrolo adj5 pyrimidine) near10 (structure or formula)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
8	5475	((523/160) or (523/161) or (524/87) or (524/91) or (524/94) or (524/99) or (524/100) or (524/102)).CCLS.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
9	1493	((524/104) or (524/106) or (524/105)).CCLS.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
10	10	(azomethine near10 (structure or formula)) and (((523/160) or (523/161) or (524/87) or (524/91) or (524/94) or (524/99) or (524/100) or (524/102)).CCLS.)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
11	3	(azomethine near10 (structure or formula)) and (((524/104) or (524/106) or (524/105)).CCLS.)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
12	28	((pyrrolo\$10pyrimidine or \$pyrimidine or pyrrolo adj5 pyrimidine) near10 (structure or formula)) and (((523/160) or (523/161) or (524/87) or (524/91) or (524/94) or (524/99) or (524/100) or (524/102)).CCLS.) ((524/104) or (524/106) or (524/105)).CCLS.)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
13	114	((azomethine near10 (structure or formula)) and ink) not ((azomethine near10 (structure or formula)) and ink near3 jet)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB

	Time Stamp
1	2002/06/03 09:04
2	2002/06/03 09:05
3	2002/06/03 07:58
4	2002/06/03 07:56
5	2002/06/03 07:57
6	2002/06/03 07:58
7	2002/06/03 07:58
8	2002/06/03 08:48
9	2002/06/03 07:59
10	2002/06/03 07:59
11	2002/06/03 08:00
12	2002/06/03 08:00
13	2002/06/03 08:03

	Hits	Search Text	DBs
14	162	(azomethine near10 (structure or formula)) and ink	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
15	6	jp-09059552-\$.did. or jp-03231975-\$.did. or jp-11349874-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
16	2	jp-2001271002-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
17	10	jp-2001181526-\$.did. or jp-2000327939-\$.did. or jp-2000297234-\$.did. or jp-2001106931-\$.did. or jp-05070705-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
18	3369	oil adj2 soluble adj2 dye	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
19	165	(oil adj2 soluble adj2 dye) near10 (structure or formula)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
20	653	(oil adj2 soluble adj2 dye) and ink near3 jet	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
21	64	((oil adj2 soluble adj2 dye) near10 (structure or formula)) and ink near3 jet	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
22	445	azomethine near10 (structure or formula)	EPO; JPO; DERWENT
23	14	5070705.URPN.	USPAT
24	0	pyrrole near5 azomethine near10 (structure or formula)	EPO; JPO; DERWENT
25	2	pyrrole near5 azomethine	EPO; JPO; DERWENT
26	1	1993-331589.NRAN.	DERWENT
27	1064	((523/160) or (523/161) or (524/87) or (524/91) or (524/94) or (524/99) or (524/100) or (524/102)).CCLS.	USOCR
28	104	azomethine near10 (structure or formula)	USOCR
29	978	\$azomethine near10 (structure or formula)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
30	53	(\$azomethine near10 (structure or formula)) and ink near3 jet	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB

	Time Stamp
14	2002/06/03 09:07
15	2002/06/03 08:24
16	2002/06/03 08:25
17	2002/06/03 08:28
18	2002/06/03 08:29
19	2002/06/03 08:29
20	2002/06/03 08:29
21	2002/06/03 08:30
22	2002/06/03 08:46
23	2002/06/03 08:45
24	2002/06/03 08:47
25	2002/06/03 08:47
26	2002/06/03 08:47
27	2002/06/03 08:48
28	2002/06/03 08:48
29	2002/06/03 09:05
30	2002/06/03 09:06

	Hits	Search Text	DBs
31	5	((azomethine near10 (structure or formula)) and ink near3 jet) not ((azomethine near10 (structure or formula)) and ink near3 jet)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
32	20	((oil adj2 soluble adj2 dye) near10 (structure or formula)) and azomethine	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB
33	1	2002-143405.NRAN.	DERWENT

	Time Stamp
31	2002/06/03 09:06
32	2002/06/03 09:07
33	2002/06/03 09:08